



**Bruna Alexandra
Martins Marques**

**Dinâmica do mercúrio bioacumulado na parte
subterrânea de plantas de sapal**



**Bruna Alexandra
Martins Marques**

**Dinâmica do mercúrio bioacumulado na parte
subterrânea de plantas de sapal**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Isabel Lillebø, Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar e da Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Doutor João António Batista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Isabel Lillebø Batista
Investigadora Auxiliar do CESAM – Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Isabel Violante Caçador
Professora Auxiliar com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

agradecimentos

Expresso o meu mais sincero agradecimento a todos quanto, pela sua colaboração, profissionalismo e amizade, tornaram possível a concretização da presente dissertação:

À Doutora Ana Isabel Lillebø, orientadora da presente dissertação, pela sua orientação, optimismo e apoio concedido.

À Professora Doutora Maria Eduarda Pereira, co-orientadora da presente dissertação, pela disponibilidade e apoio concedido.

A todos os amigos, sem esquecer nenhum, pela amizade e apoio incondicionalmente prestado.

Por fim, mas não menos importante, aos meus pais, que dia após dia acreditaram que tudo seria possível.

palavras-chave

Mercúrio; Sapais; Taxas de decomposição; *Juncus maritimus*; *Scirpus maritimus*.

resumo

O mercúrio é considerado, ao nível global, um dos mais perigosos contaminantes presentes em sistemas aquáticos, ocupando o terceiro lugar na lista de substâncias perigosas apresentada pela ATSDR – “Agency for Toxic Substances and Disease Registry”.

Os sapais fazem parte dos ecossistemas mais produtivos da biosfera, desempenhando funções bastante importantes no ecossistema. No entanto, os sapais encontram-se entre os ecossistemas mais vulneráveis, devido a acções antropogénicas, nomeadamente a descarga de contaminantes num passado recente, denominada contaminação histórica.

O complexo sistema que constitui os sedimentos estuarinos, é fortemente influenciado pela actividade das plantas de sapal, pois estas têm a capacidade de alterar o ambiente químico do sedimento circundante – rizosedimento – podendo ainda imobilizar (fito-estabilização) e/ou armazenar (fito-acumulação) metais ao nível do rizosedimento e/ou da biomassa.

Torna-se assim importante obter mais conhecimentos sobre a dinâmica do mercúrio ao nível do rizosedimento de espécies chave de sapais, com ampla distribuição geográfica e ciclos de vida diferentes, nomeadamente *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*. Assim, este trabalho tem por objectivo dar a conhecer a dinâmica da transferência de mercúrio bioacumulado na parte subterrânea de *Juncus maritimus* e de *Scirpus maritimus* para o rizosedimento durante o processo de decomposição da biomassa subterrânea.

O diferente ciclo de vida da parte aérea pode condicionar o ambiente químico do rizosedimento, i.e., o rizosedimento de *Juncus maritimus* apresentou o pH comparativamente mais baixo, ao longo do ano, sendo o Eh significativamente mais alto. A produção anual de biomassa da parte subterrânea não apresentou diferenças significativas e correspondeu a uma produção de 8% da produção total anual. As taxas de decomposição (k) da biomassa da parte subterrânea, após 6 meses de decomposição, foram mais rápidas em *Juncus maritimus* ($k=0,0033$ e $k=0,0008$ em *Scirpus maritimus*) assim como as taxas de renovação de biomassa ($0,53 \text{ ano}^{-1}$ e $0,33 \text{ ano}^{-1}$, respectivamente). Na biomassa subterrânea das plantas de sapal, os valores de mercúrio variaram entre $0,24$ e $1,50 \text{ ng mg}^{-1}$ em *Juncus maritimus* e $0,24$ e $1,06 \text{ ng mg}^{-1}$ em *Scirpus maritimus* e não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas (Mann-Whitney U Statistic, $p > 0,05$, $n=18$). No entanto, os resultados mostraram que diferentes espécies têm diferentes respostas na dinâmica e acumulação do mercúrio na biomassa subterrânea, ou seja, que o processo é específico para cada espécie. No estudo de decomposição, a concentração inicial de mercúrio na biomassa subterrânea foi respectivamente $0,54 \text{ ng mg}^{-1}$ para *Juncus maritimus* e $1,25 \text{ ng mg}^{-1}$ para *Scirpus maritimus*. Após os 180 dias de decomposição a percentagem de mercúrio na biomassa remanescente de *Juncus maritimus* foi de 94% e de 49% na biomassa remanescente de *Scirpus maritimus*.

keywords

Mercury; Salt marshes Decomposition rates; *Juncus maritimus*; *Scirpus maritimus*

abstract

Mercury is one of the most hazardous contaminant that may be present in aquatic environment, ranking the third in the list of hazardous substances by ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Salt marshes are among the most productive natural ecosystems on earth; providing several known ecological functions. However, salt marshes are also vulnerable systems due to anthropogenic pressures and activities, like the loading of contaminants in the past, known as historic contamination. The complex systems that constitute the estuarine sediments can be strongly influenced by salt marsh plants, since they are able to promote the system auto-remediation through metals rhizofiltration (rhizosphere accumulation of metals through plants absorption, concentration and precipitation of contaminants from polluted aqueous sources), phytostabilization (reduction of mobility and bioavailability of metals in the sediment by plant roots - complexation) or phytoaccumulation (accumulation of metals in plants biomass). Thus, it is very important to increase the knowledge on mercury dynamics in the rhizosediment of salt marshes key species, namely with a wide geographic distribution and different life cycles, like *Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*. In this study special attention is given to mercury dynamics and sequestration in the belowground biomass of *Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*, two common salt marsh halophytes with different life cycles and colonizing an Hg-contaminated salt marsh. Differences in life cycles of the aboveground can condition the chemical environment of the rhizosediment, i.e., *J. maritimus* rhizosediment had lower pH and significantly higher Eh. The annual belowground biomass was not significantly different and the belowground primary productions corresponded to 8% of the total annual production. The belowground biomass decomposition rates, after six months, were faster for *Juncus maritimus* ($k=0,0033$ and $k=0,0008$ in *Scirpus maritimus*), as well as the biomass turnover rates ($0,53 \text{ y}^{-1}$ e $0,33 \text{ y}^{-1}$, respectively). In the belowground biomass the concentrations of Hg ranged between $0,24$ and $1,50 \text{ ng Hg mg}^{-1}$ in *Juncus maritimus*, and between $0,24$ and $1,06 \text{ ng Hg mg}^{-1}$ in *S. maritimus* rhizosediment, and no significant differences were found (Mann-Whitney U Statistics $p>0.05$). Nevertheless, results show that species-specific factors have implications in the mercury dynamics and sequestration in belowground biomass. In the decomposition study, the initial concentration of mercury in the belowground biomass is respectively $0,54 \text{ ng mg}^{-1}$ for *Juncus maritimus* and $1,25 \text{ ng mg}^{-1}$ for *Scirpus maritimus*. After 180 days of decomposition the relatively remaining percentage of mercury in belowground biomass was much higher in *J. maritimus* (94%) comparatively to *Scirpus maritimus* (49%).

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	vi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Descrição sumária das principais características e propriedades do mercúrio	3
1.1.1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio.....	5
1.2. O mercúrio como contaminante ambiental.....	9
1.2.1. Fontes Naturais e Fontes Antropogénicas	10
1.2.2. Efeitos nos seres vivos	11
1.2.3. Efeitos na saúde Humana.....	11
1.3. Importância biológica e ecológica dos sapais	12
1.3.1. Serviços prestados pelo ecossistema de sapal.....	15
1.3.2. Importância das zonas de sapal na geoquímica do mercúrio.....	16
1.4. Âmbito e objectivos do trabalho realizado	18
2. ÁREA DE ESTUDO	19
2.1. Caracterização da área de estudo	21
2.2. Caracterização das plantas de sapal	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Caracterização do sapal colonizado por <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> e respectivos ciclos de vida	27
3.1.1. Amostragem da parte aérea e subterrânea das halófitas	27
3.1.2. Caracterização do sedimento.....	29
3.1.3. Determinação dos parâmetros físico-químicos do sedimento.....	30

3.2.	Experiência “litter-bags”	30
3.3.	Determinação da concentração de mercúrio total.....	32
3.4.	Controlo de Qualidade Analítica	34
3.5.	Tratamento estatístico	36
4.	RESULTADOS	37
4.1.	Caracterização do sapal colonizado por <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> e respectivos ciclos de vida	39
4.1.1.	<i>Juncus maritimus</i> - produção de biomassa/ciclo de vida.....	43
4.1.2.	<i>Scirpus maritimus</i> - produção de biomassa/ciclo de vida	45
4.1.3.	Produção de biomassa – <i>Juncus maritimus</i> vs <i>Scirpus maritimus</i>	47
4.2.	Concentração de mercúrio total	48
4.3.	Experiência de decomposição – “ <i>Litter-bag</i> ”	51
4.3.1.	Determinação das biomassas	53
4.4.	Mercúrio no rizosedimento e na biomassa da parte subterrânea	54
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
6.	CONCLUSÃO	65
7.	BIBLIOGRAFIA	69
	ANEXOS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mercúrio à temperatura ambiente.	3
Figura 1.2 - Representação esquemática do ciclo geoquímico do Mercúrio considerando (a) as fontes naturais e (b) as fontes antropogénicas.	5
Figura 1.3 - Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio	6
Figura 1.4 - Sapal do Largo do Laranjo, onde se observa as espécies: A) <i>Scirpus maritimus</i> , B) <i>Juncus maritimus</i> e <i>Halimione portulacoides</i> . C) Largo do Laranjo, Ria de Aveiro.	13
Figura 2.1 - Localização da Ria de Aveiro. A) Mapa de Portugal; B) Mapa da Ria de Aveiro com a identificação dos principais canais; C) Mapa do Largo do Laranjo.	22
Figura 2.2 – Fotografia de <i>Juncus maritimus</i> com indicação dos órgãos constituintes, Ria de Aveiro.	23
Figura 2.3 - Fotografia de <i>Scirpus maritimus</i> com indicação dos órgãos constituintes, Ria de Aveiro.	24
Figura 3.1 – Amostragem de sedimento colonizado por <i>Scirpus maritimus</i> na fase de senescência, composta por três amostras.	29
Figura 3.2 - Diagrama esquemático do analisador de mercúrio – AMA – 254.	33
Figura 3.3 - Carta de controlo para a determinação de mercúrio do material de referência BCR-60.	35
Figura 3.4 - Carta de controlo para a determinação de mercúrio do material de referência PACS-2.	35
Figura 4.1 - Variação anual do pH no rizosedimento das espécies: <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> (média \pm desvio padrão, N=3).	42
Figura 4.2 – Variação anual do potencial redox (Eh) no rizosedimento das espécies: <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> (média \pm desvio padrão, N=3).	42

Figura 4.3 – Biomassa da parte aérea e subterrânea de <i>Juncus maritimus</i> (média ± erro padrão, n=3), no Largo do Laranjo, Aveiro.	43
Figura 4.4 – Representação esquemática da produção anual de biomassa de <i>Juncus maritimus</i> e respectivas taxas de renovação.....	44
Figura 4.5 - Biomassa da parte aérea, nomeadamente a fase de senescência e fase fotossinteticamente activa e biomassa subterrânea de <i>Scirpus maritimus</i> (média ± erro padrão, n=3), no Largo do Laranjo, Aveiro.	45
Figura 4.6 - Representação esquemática da produção anual de biomassa de <i>Scirpus maritimus</i> e respectivas taxas de renovação.....	46
Figura 4.7 – Representação esquemática do ciclo da <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> : produção de biomassa na parte aérea e subterrânea; detritos exportados e remanescente.....	48
Figura 4.8 - Concentração de Hg no rizosedimento e na parte subterrânea à profundidade média de 2,5 cm: A) <i>Juncus maritimus</i> ; B) <i>Scirpus maritimus</i> (média ± erro padrão, N = 3).	49
Figura 4.9 - Concentração de Hg no rizosedimento e na parte subterrânea à profundidade média de 10 cm: A) <i>Juncus maritimus</i> ; B) <i>Scirpus maritimus</i> (média ± erro padrão, N = 3).	50
Figura 4.10 - Parâmetros físico-químicos do sapal contaminado com Hg colonizado por <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> ao longo do processo de decomposição (6 meses): A) Temperatura, B) pH, C) potencial redox (Eh) (média ± desvio padrão, N=3).....	52
Figura 4.11 – Percentagem da biomassa remanescente das plantas de sapal durante o processo de decomposição (média ± erro padrão, N=5).	53
Figura 4.12 - Percentagem de mercúrio remanescente das plantas de sapal durante o processo de decomposição (média ± erro padrão, N= 5).	55

Figura 4.13 – Percentagem de biomassa remanescente na parte subterrânea versus percentagem de mercúrio nas plantas de sapal: A) *Juncus maritimus* e B) *Scirpus maritimus* (média \pm erro padrão, N=5).56

Figura 4.14 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio e a sua acumulação em sedimentos com contaminação histórica de mercúrio colonizados por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*.57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio.....	4
Tabela 1.2 - Principais espécies de Hg presentes na fração sólida e águas intersticiais dos sedimentos.....	8
Tabela 4.1- Parâmetros físico-químicos do sapal contaminado com Hg colonizado por <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> : Temperatura, pH, potencial redox (Eh), teor em matéria orgânica (%) e percentagem de partículas finas (<63 µm), (média ± desvio padrão, N=3).	40
Tabela 4.2 – Taxas de decomposição (k) da biomassa subterrânea da <i>Juncus maritimus</i> e <i>Scirpus maritimus</i> ao longo do período de amostragem (180 dias)	54

1. INTRODUÇÃO

1.1. Descrição sumária das principais características e propriedades do mercúrio

O mercúrio é conhecido pelas suas características físico-químicas únicas, sendo este o único metal que é líquido (densidade igual a 13.5 g/ml) à temperatura ambiente (ponto de fusão igual a -38.89°C ; temperatura de ebulição de 357.25°C) (Andren e Nriagu, 1979). O mercúrio é também caracterizado pela sua baixa resistividade eléctrica, elevada tensão superficial, elevada condutividade térmica e uma uniforme expansão de volume ao longo da gama líquida (Andren e Nriagu, 1979). A pressão de vapor do mercúrio (14 mg/m^3 a 20°C e por volta de 72 mg/m^3 a 100°C) depende fortemente da temperatura (Andren e Nriagu, 1979).

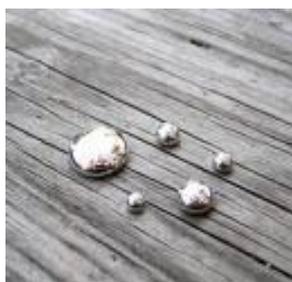


Figura 1.1 - Mercúrio à temperatura ambiente (imagem retirada de: <http://www.quicksilverhg.com>).

Em sistemas aquáticos o mercúrio pode ser encontrado em três diferentes estados de oxidação: o mercúrio elementar Hg^0 (metálico), que se encontra principalmente no estado gasoso; o ião mercurioso (Hg_2^{2+}), pouco estável em sistemas naturais e o ião mercúrico (Hg^{2+}).

O mercúrio existe em diversas formas, nomeadamente como mercúrio elementar ou metálico, compostos de mercúrio orgânicos e compostos de mercúrio inorgânico. O mercúrio elementar ou metálico é brilhante, é um metal de cor branco-prateado e é líquido à temperatura ambiente, é volátil, tornando-se invisível e liberta um gás monoatômico denominado vapor de mercúrio. O mercúrio elementar ou metálico, quando combinado com outros elementos, tais como, o cloro, o enxofre e o carbono, pode formar compostos de mercúrio inorgânico, tais como, o acetato de mercúrio, o

cloreto de mercúrio, o cloreto mercurioso, o nitrato de mercúrio, óxidos de mercúrio e sulfureto de mercúrio.

Os compostos inorgânicos de mercúrio apresentam-se geralmente em forma de pó ou cristal branco, com exceção do sulfureto de mercúrio (cinabre, HgS) que é vermelho. Os compostos de mercúrio orgânico, tais como o metilmercúrio, são formados quando o mercúrio é combinado com o carbono, o íon mercúrico (Hg^{2+}) apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, ou ligado a dois radicais orgânicos, como o metilmercúrio (CH_3Hg^+) ou o dimetilmercúrio $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$. O metilmercúrio é a forma mais tóxica e bioacumulável do mercúrio no meio ambiente (Horvat *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2004; WHO, 2008).

A tabela seguinte apresenta algumas formas químicas do mercúrio e as suas aplicações.

Tabela 1.1 – Relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio (tabela retirada de: Micaroni et al., 2000).

Forma Química	Propriedades características	Aplicações
Metal	<ul style="list-style-type: none"> - Líquido à temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme numa gama vasta de temperatura, não aderência a superfícies vítreas - Baixa resistência eléctrica e elevada condutividade térmica - Elevado potencial de oxidação relativamente ao H_2 - Facilidade de formação de amálgamas com outros metais 	<ul style="list-style-type: none"> - Aparelhos de medição de pressão e temperatura: termómetros, barómetros e manómetros - Materiais eléctricos e electrónicos, agente termostaticante - Indústrias de cloro e soda - Metalúrgica, odontologia e exploração mineira
Compostos orgânicos	<ul style="list-style-type: none"> - Poder de assepsia por oxidação de matéria orgânica 	<ul style="list-style-type: none"> - Insecticidas, bactericidas e fungicidas
Compostos inorgânicos	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada estereoespecificidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Catálise na indústria de polímeros sintéticos

1.1.1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio

O ciclo biogeoquímico é caracterizado pelos constantes processos de transformação (químicos, físicos e biológicos) e interação das diferentes espécies, nos vários compartimentos de um sistema (Gailer, 2006). No ciclo geoquímico do mercúrio, existem três compartimentos que se encontram inter-relacionados: atmosfera, coluna de água e solo/sedimento, conforme ilustra esquematicamente a Figura 1.2. No entanto, embora não seja um elemento essencial, o ciclo global do mercúrio envolve os organismos vivos (biota), conforme ilustra a Figura 1.3.

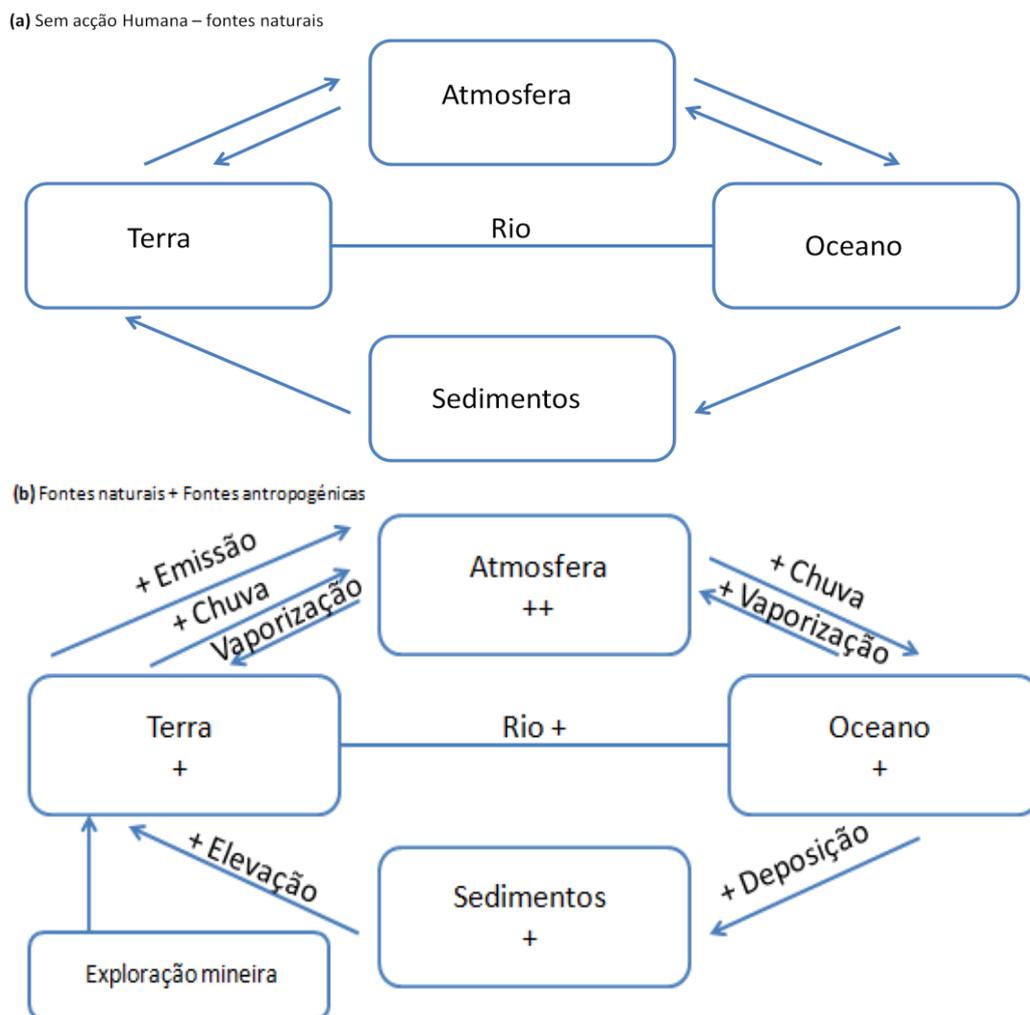


Figura 1.2 - Representação esquemática do ciclo geoquímico do Mercúrio considerando (a) as fontes naturais e (b) as fontes antropogénicas (imagem adaptada de: <http://jnuenvis.nic.in/subject/biogeochem/biogeochem.htm>).

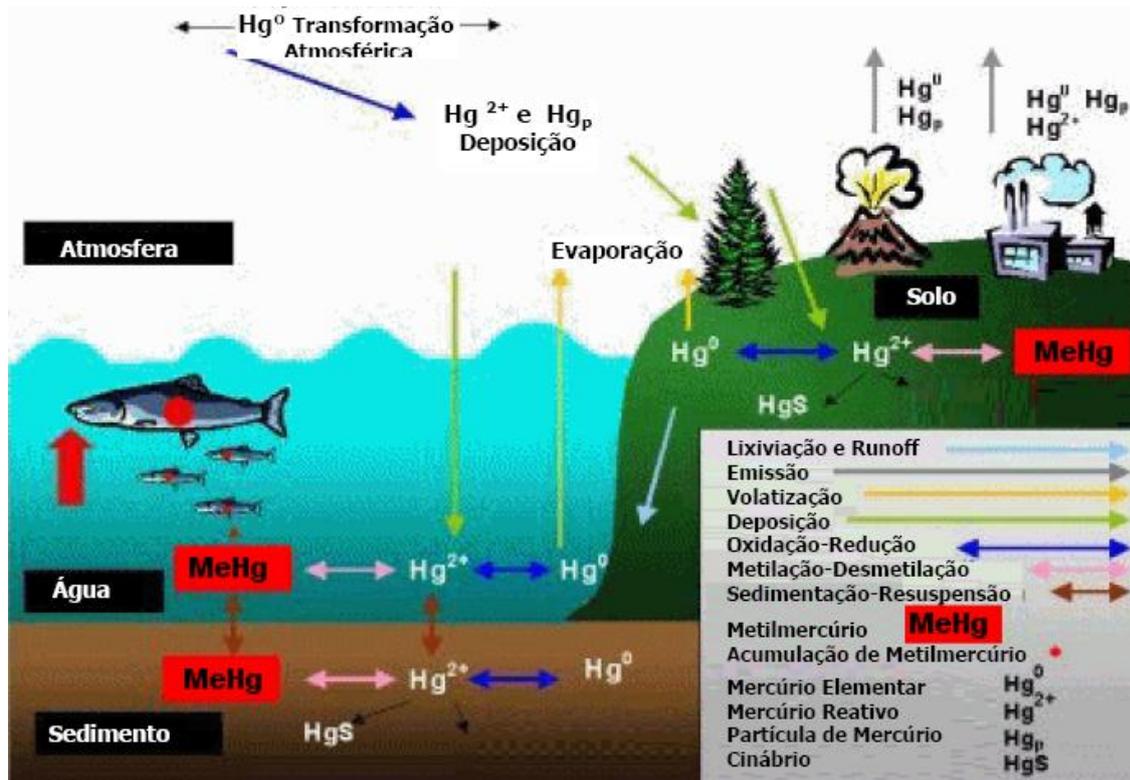


Figura 1.3 - Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio (adaptada de: <http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/EN/eh-b.cfm>).

Assim, os compartimentos que compõem o ciclo global do mercúrio são:

Atmosfera

O mercúrio na atmosfera pode estar sob as seguintes formas: elementar, cloreto de mercúrio, metil e dimetilmercúrio. No entanto, quando o Hg^0 entra em contacto com a atmosfera pode sofrer processos de oxidação, por outros oxidantes atmosféricos, e converter-se em Hg^{2+} , que posteriormente é adsorvido a aerossóis, gotas de água ou partículas de poeira (Ebinghaus et al., 1995). Este mercúrio “particulado”, devido à circulação atmosférica, tem tendência a depositar-se em ambientes terrestre e aquáticos, enquanto que o Hg^0 pode ser transportado ao longo de grandes distâncias (Ebinghaus et al., 1995).

Coluna de água

Na coluna de água pode ser distinguida a fracção dissolvida e a particulada (Fitzgerald, 1979). Na fracção dissolvida, o mercúrio pode ser encontrado predominantemente na forma solúvel inorgânica, formando complexos com ligandos orgânicos ou na forma de mercúrio orgânico, nomeadamente metilmercúrio e dimetilmercúrio. As principais espécies de mercúrio encontradas na fracção dissolvida variam com os valores de pH e com a concentração de cloretos.

As espécies de mercúrio dissolvido podem ser divididas em dois grupos, o reactivo e não reactivo. O mercúrio reactivo inclui as espécies dissolvidas de Hg, o Hg⁰ dissolvido e os complexos lábeis de Hg. O mercúrio não-reactivo inclui compostos de Hg que contém ligações covalentes do tipo C-Hg e complexos não lábeis de Hg com matéria orgânica (Ramalhosa, 2002). Na fracção particulada, podem ser encontrados precipitados contendo mercúrio (HgS), a formação de espécies de mercúrio por adsorção e co-precipitação (HgS, Hg(OH)₂, HgCl₂) e adsorvidas para matéria orgânica.

Sedimentos

Os sedimentos consideram-se constituídos pela fracção sólida, pelas águas intersticiais e pelos gases gerados em reacções no seu interior. O mercúrio em sedimentos, nomeadamente em sedimentos estuarinos, resulta da deposição da matéria particulada existente na coluna de água. A sua adsorção e retenção são controladas por parâmetros físico-químicos, tais como o pH, a força iónica, o potencial redox, a área superficial dos constituintes do sedimento e teor em matéria orgânica (Schuster, 1991).

Diversos processos físico-químicos (como a precipitação, adsorção, formação de sulfuretos, remobilização e acção de organismos), podem ser responsáveis pelo facto das espécies químicas serem por vezes diferentes nos sedimentos e na coluna de água sobrejacente. Devido ao facto de os sedimentos dos sistemas estuarinos terem sido progressivamente contaminados com metais, as concentrações destes nas águas intersticiais dependem quase sempre dos níveis dos sedimentos que as contêm e são

geralmente superiores às concentrações existentes na coluna de água (Ramalhosa, 2002). As principais espécies de Hg presentes na fração sólida e águas intersticiais dos sedimentos encontram-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Principais espécies de Hg presentes na fração sólida e águas intersticiais dos sedimentos (retirado de: Ramalhosa, 2002).

	Fracção Sólida	Água Intercicial
	Hg-óxidos de ferro	Hg ⁰ , HgCl ₂ , Hg(OH) ₂
Condições óxidas	Hg-óxidos de manganês	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₃ ⁻ (elevadas [Cl ⁻])
	Hg-matéria orgânica	HgS ₂ H ⁻ , HgS ₂ ²⁻
Condições anóxicas	HgS ou Hg adsorvidos à superfície de sulfuretos minerais	Complexos com diversos ligandos orgânicos

O mercúrio presente na fração sólida dos sedimentos encontra-se geralmente associado à matéria orgânica e a óxidos de ferro (Ramalhosa et al., 2006; Pereira et al., 2008), isto acontece devido à oxidação de sulfureto a sulfato. Devido à redução de ferro e/ou de manganês, presentes nos óxidos hidratados, haverá libertação dos metais adsorvidos. Os sedimentos com condições oxidantes têm uma capacidade de adsorção superior à de sedimentos com condições redutoras (Ramalhosa, 2002). Nestas condições o mercúrio é libertado para as águas intersticiais.

Biota

Nos ecossistemas, o mercúrio inorgânico, pode converter-se em formas ainda mais tóxicas, como por exemplo o metilmercúrio. A toxicidade dos compostos orgânicos do mercúrio é elevada uma vez que é em grande parte solúvel em lípidos, o que aumenta o potencial de absorção biológico e a sua bio-concentração (Válega et al., 2008b). Os microorganismos tem por isso um papel importante no ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos, e podem catalisar muitas das transformações entre as diferentes formas do

mercúrio, assim como a conversão do Hg^{2+} para metilmercúrio (CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) e a redução do Hg^{2+} para Hg^0 (Miranda et al., 2007).

1.2. O mercúrio como contaminante ambiental

O Mercúrio é um dos mais perigosos contaminantes presentes em sistemas aquáticos e é considerado como um dos poluentes ambientais prioritários, ocupando a terceira posição na Lista de Substâncias Perigosas Prioritárias apresentada pela ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) (ATSDR, 2008).

Segundo as Regulações da União Europeia (Directiva Nº 2000/60/CE), o mercúrio e os seus compostos são considerados poluentes prioritários. Foi ainda acordado na Convenção OSPAR (Convenção para a Protecção dos Ecossistemas Marinhos do Atlântico Norte), a eliminação das descargas e emissões das substâncias perigosas, onde se inclui o mercúrio. Outras organizações internacionais, como a UNEP (United Nations Environment Programme) (UNEP, 2002), também subscreveram esta medida.

Em 2005, a Comissão Europeia adoptou a Estratégia Comunitária relativa ao mercúrio, tendo como principais objectivos: a redução das emissões de mercúrio; a redução da entrada na circulação do mercúrio na sociedade, reduzindo a oferta e a procura; a resolução do destino dos excedentes do mercúrio e reservatórios; protecção contra a exposição de mercúrio; compreender a problemática do mercúrio e apoiar e promover acções sobre o mercúrio (COM, 2005).

O mercúrio é persistente e bioacumulável (Wang et al., 2004), uma vez disperso no ambiente, pode transformar-se em formas mais tóxicas. O mercúrio pode acumular-se nos organismos vivos em quantidades superiores às presentes no meio ambiente (bioconcentração), devido aos processos de absorção serem mais rápidos do que os processos de eliminação (Jackson, 1998a).

Existem dois processos distintos para a bioacumulação de mercúrio em organismos aquáticos, a bioconcentração e a biomagnificação. O primeiro processo resulta da

acumulação do mercúrio proveniente da água em organismos aquáticos, o segundo processo resulta no aumento da concentração de mercúrio nos organismos aquáticos.

1.2.1. Fontes Naturais e Fontes Antropogénicas

A contaminação de sistemas aquáticos com mercúrio e a sua acumulação nos sedimentos e biota, através do transporte atmosférico e aquático, constitui um grave problema a nível global (Jackson e Muir, 2004). Podem ser encontrados vestígios de mercúrio em solos, águas naturais, sedimentos, organismos e na atmosfera, devido a fontes naturais e antropogénicas. As fontes naturais, antropogénicas e as re-emitidas, são as três maiores fontes de emissão de mercúrio, sendo as fontes antropogénicas com mais impacto devido às descargas urbanas, materiais agrícolas, mineração, combustão e descargas industriais.

O mercúrio é introduzido na atmosfera através da actividade vulcânica e volatilização do mercúrio elementar existente nos solos, oceanos e rios. Com origem antropogénica o mercúrio é introduzido, sob a forma de vapor, proveniente da actividade industrial e pela combustão de combustíveis fósseis. Segundo vários estudos efectuados (USEPA, 2004), aproximadamente entre 4400 a 7500 toneladas por ano de mercúrio, são emitidas para a atmosfera devido às fontes antropogénicas e às fontes naturais.

As principais fontes naturais de mercúrio são a crosta terrestre e o seu manto. O mercúrio é emitido para a atmosfera a partir de vulcões, falhas e aberturas na crosta terrestre, que são a conduta para a desgaseificação do interior da crosta terrestre (e.g. fontes hidrotermais), enquanto que o mercúrio retido nas rochas expostas à superfície é transportado pelos ventos (Jackson, 1997). No entanto, foi estimado que 80% do mercúrio existente na atmosfera é devido a fontes antropogénicas (Mason et al., 1994; Lafabrie et al., 2006).

Desde a revolução industrial, os níveis de mercúrio presentes na atmosfera, nos solos, nos sedimentos e biota aumentaram significativamente devido à actividade industrial. A título de exemplo de sistemas contaminados com mercúrio devido à actividade industrial, nomeadamente a produção industrial de cloro e soda cáustica, podemos referir a Lagoa

de Veneza (Itália), a Baía de Cartagena (Colômbia) e o estuário de Ulhas (Índia), em relação à descarga de efluentes industriais, podemos referir a Argentina e a Lagoa de Mugu, situada Califórnia (USA); entre outros, como por exemplo os incineradores de lixo, as pilhas, as lâmpadas de vapor de mercúrio, as tintas, os pesticidas usados na agricultura e a produção de papel (Jackson, 1997; Wiener et al., 2003; Pereira et al., 2008).

1.2.2. Efeitos nos seres vivos

Ao longo da cadeia trófica, desde as bactérias, o plâncton, aos mais pequenos crustáceos e peixes, os organismos acumulam mais mercúrio do que excretam, e assim acumulam o excesso no seu organismo, ocorrendo a transferência para os seus consumidores. Isto resulta em elevadas concentrações ao mais elevado nível da cadeia trófica, estas concentrações podem ser perigosas para o próprio organismo, ou para os seus consumidores (nível trófico seguinte).

A título de exemplo, os peixes acumulam o mercúrio nos seus órgãos internos, nomeadamente nos rins e no fígado (Wiener et al., 2003). A absorção do mercúrio ocorre através das brânquias, por transferência a partir da coluna de água, ou por ingestão de alimentos contaminados (a partir do nível trófico inferior). Os efeitos já estudados nos peixes, por intoxicação de mercúrio, resultam na deformação das brânquias, na dificuldade em respirar, na perda de equilíbrio e na diminuição da coordenação motora (Wiener et al., 2003).

1.2.3. Efeitos na saúde Humana

O mercúrio, sendo o elemento mais tóxico, é o metal mais associado a problemas de saúde humana. Em zonas de contaminação natural ou antropogénica, os humanos estão sujeitos a um contacto directo com o meio ambiente assim como à ingestão de alimentos e água contaminados.

Nos anos 50, houve uma das maiores e mais conhecidas intoxicações com metilmercúrio, nos habitantes da Baía de Minamata, numa pequena vila situada na costa sudeste da ilha de Kyushu, no Japão. Esta intoxicação, traduziu-se numa doença neurológica grave, que ficou conhecida como a “Doença de Minamata”. A principal razão da intoxicação por metilmercúrio deveu-se à ingestão de peixes e mariscos com elevadas concentrações de metilmercúrio (Ekino et al., 2007). O metilmercúrio resultante de um processo industrial, constituía um subproduto da síntese de acetaldeído, era lançado directamente para a Baía através de um efluente, entrando assim na cadeia alimentar do sistema aquático (Ekino et al., 2007).

Nos anos 70, no Iraque, no Paquistão e no Gana também ocorreram casos de contaminação com metil e etilmercúrio. Nestes casos, a fonte de mercúrio encontrava-se nos fungicidas que os agricultores utilizavam nas culturas. As sementes contaminadas foram utilizadas na confecção de farinhas usadas na confecção de pão (Takizawa, 1979).

Segundo Takizawa (1979), as vítimas de contaminação por mercúrio, apresentavam os seguintes sintomas: membros superiores e inferiores dormentes, incapacidade de andar e/ou correr, o discurso não era coerente, dificuldades em ouvir e engolir e diminuição da visão.

1.3. Importância biológica e ecológica dos sapais

Os sapais (Figura 1.4.) são ecossistemas intertidais que constituem uma interface entre o meio terrestre e o meio marinho (estuário ou mar), possuindo elementos e atributos de ambas as comunidades, terrestre e aquática. Ou seja, são definidos como “zona de transição” entre os sistemas ecológicos adjacentes – Ecotones - tendo um conjunto de características resultantes da interacção com os sistemas adjacentes. Este tipo de ecotone é caracterizado pelas condições hidrodinâmicas de baixa energia, é demarcada, superiormente pelo nível médio da preia-mar de águas vivas e inferiormente pelo nível médio de preia-mar de águas mortas (Lefeuvre, 2003).

Um estuário, segundo Odum (1988), “é uma massa de água costeira semi-cercada que tem uma ligação livre com o mar”, este é influenciado fortemente pela acção das marés, e no seu interior, a água do mar, mistura-se com a água doce proveniente da drenagem terrestre. Os sapais são caracterizados por possuírem solos formados por sedimentos aluviais, transportados pelas águas das marés, por serem inundados regularmente pelas águas das marés, por serem solos salgados e serem colonizados por vegetação halófito (Caçador et al., 1995). Mais ainda, os sapais são quase exclusivamente colonizados por um número reduzido de espécies, com características fisiológicas e morfológicas bem adaptadas ao habitat em que se inserem (Caçador et al., 1995), tais como: *Juncus maritimus*, *Scirpus maritimus*, *Spartina maritima*, entre outras espécies vegetais e organismos zooplactónicos, aracnídeos, crustáceos, insectos, moluscos, peixes e aves (Fonseca, 2007). A Figura 1.4 (A, B e C) ilustra as áreas de sapal num ecossistema estuarino (Sapal do Largo do Laranjo, Ria de Aveiro).

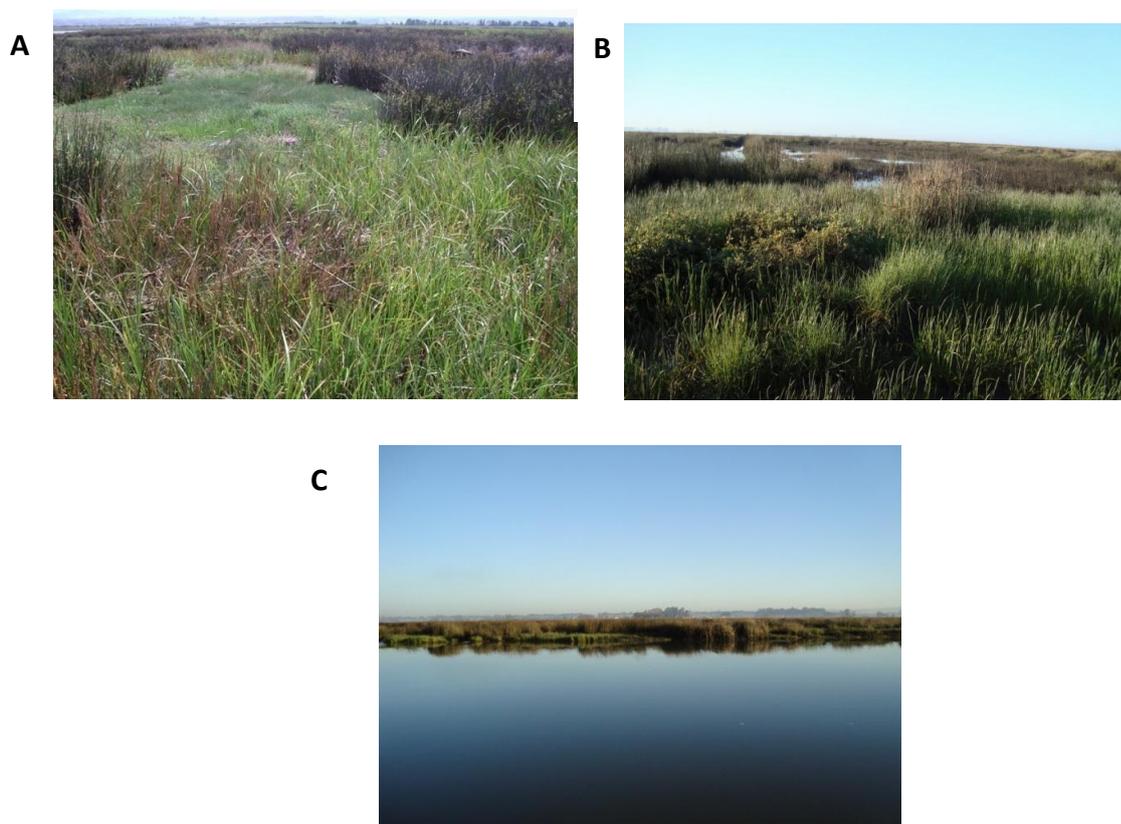


Figura 1.4 - Sapal do Largo do Laranjo, onde se observa as espécies: A) *Scirpus maritimus*, B) *Juncus maritimus* e *Halimione portulacoides*. C) Largo do Laranjo, Ria de Aveiro.

Tendo em consideração a distribuição das plantas no sistema estuarino, em função da cota da superfície onde se fixam, é comum fazer a distinção entre baixo sapal e alto sapal (Davis e Fitzgerald, 2004).

O baixo sapal ocupa a região mais baixa do domínio altimétrico passível de ser ocupado por vegetação halófitas, ocupando uma posição periférica em relação à restante mancha do sapal, aproximadamente entre o nível médio de preia-mar das águas mortas e o nível médio de preia-mar (Davis e Fitzgerald, 2004).

O alto sapal corresponde ao domínio intertidal superior, com limites definidos pelo nível médio de preia-mar e de preia-mar de águas vivas. Este apresenta uma grande variedade florística, em relação ao baixo sapal, com vegetação arbustiva, com menos de um metro de altura, que cobre quase totalmente os solos da plataforma de preia-mar (Davis e Fitzgerald, 2004).

Os sapais fazem parte dos ecossistemas da biosfera mais produtivos do mundo, desempenhando funções essenciais nos sistemas estuarinos (Caçador et al., 2003). A produção primária e secundária, o catabolismo respiratório e a mortalidade sazonal, são alguns exemplos de processos ecológicos importantes nos ecossistemas de sapais. Os organismos e os seus processos ecológicos são responsáveis por gerar flutuações na matéria e energia (Pomeroy e Wiegert, 1981). A produtividade dos sapais é afectada por vários parâmetros que se encontram correlacionados, tais como: a salinidade, o pH, a temperatura, o hidrodinamismo, a composição e dimensão do sedimento, a duração da imersão devido às marés (Sousa et al., 2008). A importância ecológica dos sapais reside, também, no facto de servirem como zonas de desova para os peixes e de alimentação e procriação para as aves (Sousa et al., 2008).

O estudo dos sapais contribui para uma melhor compreensão das consequências das alterações em termos globais do ecossistema terrestre, nomeadamente no que diz respeito ao ciclo hidrológico, dinâmica de nutrientes e contaminação ambiental. A monitorização destes ecossistemas fornece meios para detectar, por exemplo, respostas bióticas e imediatas a mudanças climáticas. Infelizmente, os sapais encontram-se entre os ecossistemas mais ameaçados do mundo (Lefeuvre et al., 2003). Os sapais são, desta

forma, valiosos como áreas a conservar, uma vez que representam zonas de “descontaminação natural” dos ecossistemas estuarinos (Caçador et al., 1995).

1.3.1. Serviços prestados pelo ecossistema de sapal

Os sapais revelam ter uma capacidade elevada de tolerância à poluição orgânica, funcionando as cargas de nutrientes como “subsídios energéticos” que levam ao aumento da produção nestes ecossistemas (Catarino, 1981). Durante o ciclo sazonal, uma fracção da parte aérea das plantas do sapal, morre e cai sobre o sedimento, tornando-o rico em detritos orgânicos. Os detritos orgânicos ficam retidos no sedimento do sapal, constituindo desta forma uma reciclagem natural (Caçador et al., 2009).

Outros estudos demonstraram a importância da dinâmica de nutrientes, nomeadamente o azoto, entre os detritos da parte subterrânea da *Spartina maritima* e o rizosedimento (Sousa et al., 2008).

As plantas dos sapais são amplamente conhecidas pela sua influência na transferência de metais nos compartimentos aquáticos (Almeida et al., 2006a; Almeida, 2006b). Nos sedimentos estuarinos colonizados por plantas de sapal, podem ser encontrados vestígios de metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) provenientes de fontes antropogénicas, como descargas industriais, (Mucha et al., 2007). A concentração de metais em sedimentos de sapais não é uniforme; de facto esta concentração pode variar espacialmente, como resultado da distância de fontes antropogénicas, condições hidrológicas e mudanças físico-químicas na qualidade da água (Williams et al., 1994).

As plantas de sapal têm a capacidade de imobilizar e armazenar metais, por acumulação na biomassa (subterrânea e/ou aérea), ou no rizosedimento (sedimento circundante à parte subterrânea). Devido a esta capacidade, os sapais apresentam um papel importante a nível ecológico, uma vez que muitos sistemas estuarinos apresentam contaminação histórica (Caçador et al., 2009).

O complexo sistema que constitui os sedimentos estuarinos, pode ser fortemente influenciado pela actividade das plantas. As plantas podem imobilizar as espécies químicas ao nível da rizosfera, e por esta razão, têm sido cada vez mais utilizadas em processos de fito-remediação (para reduzir a contaminação) e de fito-estabilização (diminuir a mobilidade dos contaminantes) (Almeida et al., 2006a; Caçador et al., 2009). Por outro lado, a absorção pelas plantas, dos metais existentes nos sedimentos e a sua acumulação nos tecidos pode levar a flutuações sazonais da concentração de metais, quer nos sedimentos, quer na própria planta, principalmente durante a fase de crescimento (Almeida et al., 2006a). A título de exemplo, num estudo recente demonstrou-se que *Juncus maritimus* influencia a composição dos rizosedimentos, observando-se elevados teores de metais, relativamente aos sedimentos circundantes (Almeida et al., 2006a).

1.3.2. Importância das zonas de sapal na geoquímica do mercúrio

Os sapais são locais muito produtivos, conhecidos pela sua diversidade ecológica e representam um importante habitat para um grande número de espécies que nele habitam. É um habitat com características muito particulares, onde se dão complexas reacções físico-químicas e biogeoquímicas (Válega et al., 2008b).

O mercúrio, uma vez lançado em sistemas aquáticos, tem uma grande afinidade com matéria particulada suspensa, que contribui para a sua remoção da água e para a sua deposição nos sedimentos. As plantas de sapal contribuem para o aumento das taxas de sedimentação por diminuição do hidrodinamismo no interior do sapal. Assim, as concentrações de mercúrio nos sedimentos colonizados são mais elevadas e por isso são considerados um reservatório de mercúrio. Na verdade, vários autores encontraram, comparativamente a sedimentos não colonizados, elevadas concentrações de mercúrio em sedimentos colonizados por plantas de sapal, como por exemplo, na Ria de Aveiro (Ramalhosa, et al., 2006; Pereira et al., 2008; Válega et al., 2008a), na Baía de Fundy, no Canadá (Hung e Chumura, 2006) e na Lagoa de Mugu, nos Estados Unidos (Rothenberg et al., 2008).

As plantas de sapal, através dos órgãos subterrâneos, interagem com o rizosedimento. As alterações químicas ao nível do rizosedimento estão relacionadas com a libertação de O₂ (processo associado à fotossíntese), à acidificação do meio, à libertação de exudados ricos em compostos orgânicos, e vão influenciar a distribuição e disponibilidade dos metais (e.g. Válega et al., 2008c). Nas plantas de sapal estudadas, a mobilidade do mercúrio é maioritariamente entre a raiz e o sedimento (rizosedimento), e apenas uma fracção muito pequena é transferida para as partes aéreas das plantas (Válega et al., 2008c). A bioacumulação do mercúrio na parte subterrânea é dinâmica, podendo voltar ao sedimento através de processos de decomposição.

1.4. Âmbito e objectivos do trabalho realizado

O objectivo do presente estudo, é determinar o efeito das taxas de decomposição na dinâmica do mercúrio (Hg) bioacumulado na parte subterrânea de duas plantas de sapal (*Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*), na Ria de Aveiro, usando o sapal do Largo do Laranjo como caso de estudo.

A realização deste estudo decorre de um conjunto de motivações:

- Os sapais são, como referido nos pontos anteriores, ecossistemas de elevada importância ecológica, sendo, por isso, importante estudar a capacidade de duas plantas chave (*Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*) na remediação destes sistemas;
- Estas duas espécies (*Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*), têm ampla distribuição ao longo da costa Atlântica e diferem no seu ciclo de vida;
- O sapal do Largo do Laranjo (Ria de Aveiro), foi escolhido como caso de estudo, devido à existência de contaminação histórica por mercúrio.

Com base neste estudo pretende-se avaliar a dinâmica da transferência do Hg na parte subterrânea de duas plantas de sapal (*Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*) para o rizosedimento circundante, utilizado a metodologia denominada “litter bags” (Sousa et al., 2008).

2. ÁREA DE ESTUDO

2.1. Caracterização da área de estudo

A Ria de Aveiro é um sistema aquático na zona litoral da Região Centro de Portugal (40°38'N, 8°44'W) (Figura 2.1.B). O seu comprimento, segundo o seu eixo longitudinal, é de cerca de 45 km e a sua largura máxima é de 8,5 km. Tendo uma área total de 11000 ha e tem uma profundidade média inferior a 1m. A Ria de Aveiro é caracterizada por uma geometria complexa e irregular, que contém quatro braços principais, ao Norte, o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar); ao Centro a Ria da Murtosa, que se estende em diversos esteiros em frente do Bico de Muranzel e onde desagua o Rio Antuã; a Sul o Canal de Ílhavo e a sudoeste o Canal de Mira (Pereira et al., 2008).

O Largo do Laranjo (Figura 2.1.C) possui uma área com um comprimento de 1500 m e uma largura de aproximadamente 1000 m. Em preia-mar, a coluna de água pode atingir uma altura de 1,0 m a 1,5 m, apenas o canal de navegação fica com água e nessas situações, observam-se amplas zonas de sedimento a descoberto. O Largo do Laranjo recebe água doce vinda do Esteiro de Estarreja e de outros cursos de água, tais como o rio Antuã e água salgada vinda do Cais do Chegado em maré enchente.

O Esteiro de Estarreja é um canal com aproximadamente 4500 m de comprimento, e com 10 a 30 m de largura. É aqui que é descarregado o efluente proveniente do complexo industrial químico de Estarreja, sendo a fábrica produtora de cloro e soda cáustica, a principal fonte de contaminação por mercúrio da Ria de Aveiro desde os anos 50 (Pereira et al., 2008).

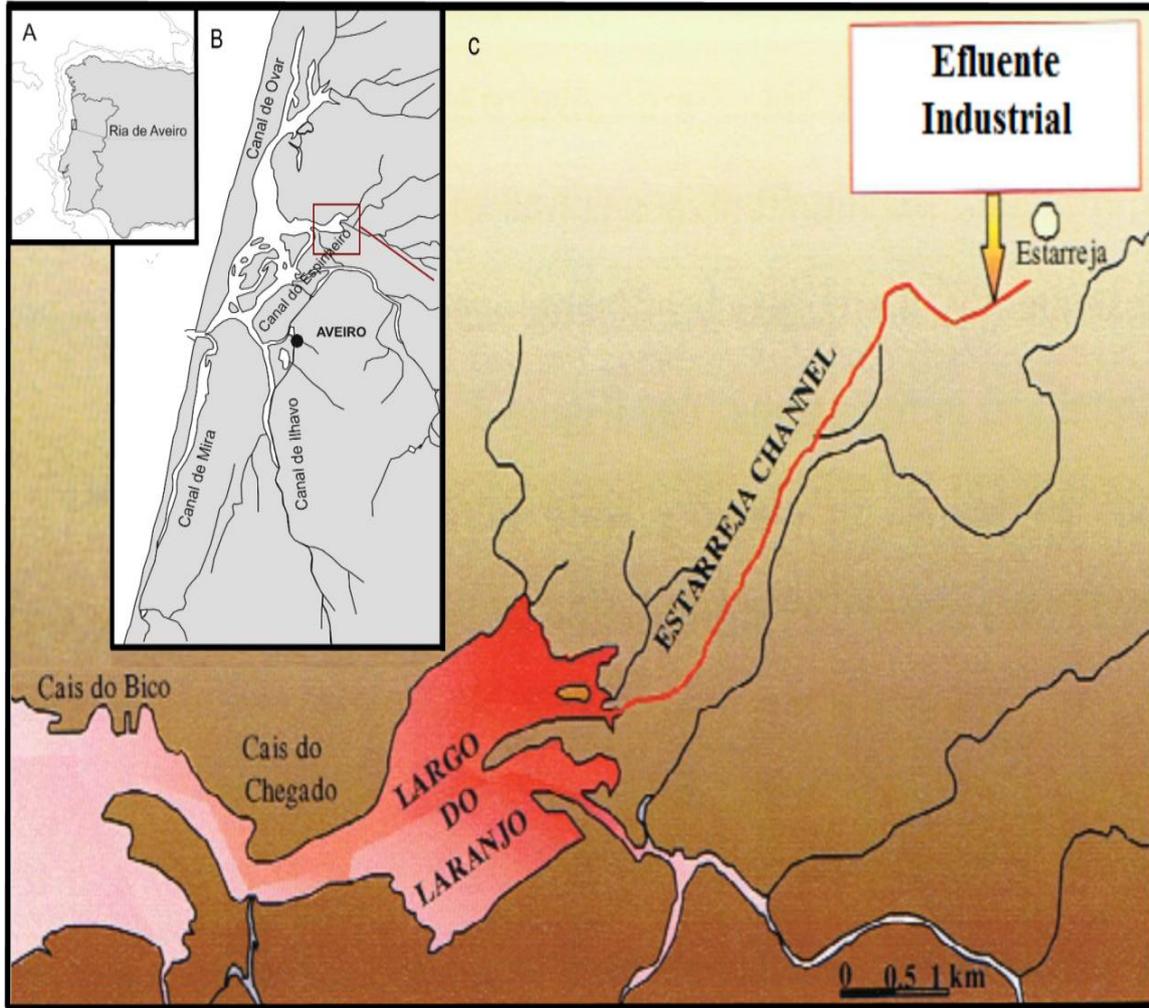


Figura 2.1 - Localização da Ria de Aveiro. A) Mapa de Portugal; B) Mapa da Ria de Aveiro com a identificação dos principais canais; C) Mapa do Largo do Laranjo.

2.2. Caracterização das plantas de sapal

As espécies escolhidas para a realização deste trabalho foram *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*. Estas espécies foram escolhidas pela sua representatividade, abundância no sapal historicamente contaminado por mercúrio, situado no Largo do Laranjo, assim como por possuírem características únicas, nomeadamente ciclos de vida distintos.

Juncus maritimus

A espécie *Juncus maritimus* (Figura 2.2) encontra-se distribuída pela Europa, na África Ocidental e no Norte da Ásia, sendo comumente encontrada ao longo do litoral dos sapais em permanência com zonas húmidas (Menéndez, 2008). Esta espécie é influenciada pela submersão bi-diária das marés e encontram-se em locais pouco salgados (Costa, 2001).



Figura 2.2 – Fotografia de *Juncus maritimus* com indicação dos órgãos constituintes, Ria de Aveiro.

Scirpus maritimus

A espécie *Scirpus maritimus* (Figura 2.3) encontra-se distribuída pela Europa e América do Norte. A fase de crescimento desta espécie ocorre anualmente entre Abril e Setembro. No entanto, um estudo efectuado no estuário do Mondego, demonstrou um padrão de crescimento diferente, ocorrendo entre Janeiro a Abril/ Maio; esta variância pode dever-se a flutuações sazonais no nível de salinidade (Lillebø et al., 2003).

O ciclo de crescimento de *Scirpus maritimus* pode ser dividido em três fases: a fase juvenil; a fase adulta que é caracterizada pela elevada biomassa da parte aérea, e a fase de senescência da parte aérea, ficando a biomassa da planta dominada pela parte subterrânea (Lillebø et al., 2003). Assim, esta espécie, é fotossinteticamente activa apenas numa parte do ano, enquanto que apenas a parte subterrânea persiste até ao ano seguinte.

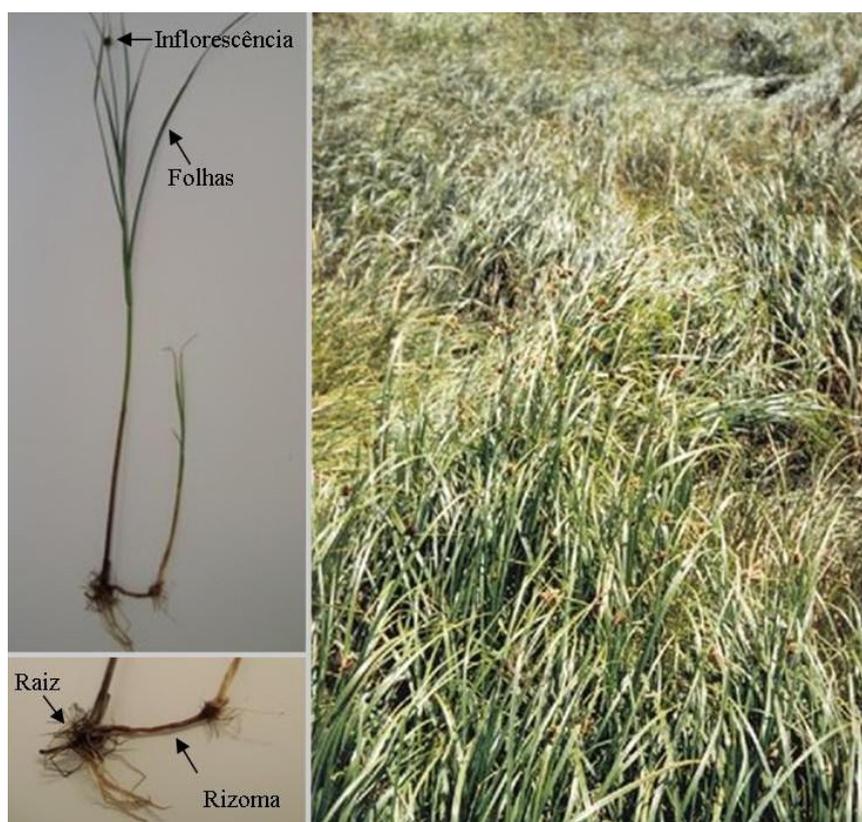


Figura 2.3 - Fotografia de *Scirpus maritimus* com indicação dos órgãos constituintes, Ria de Aveiro.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização do sapal colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* e respectivos ciclos de vida

3.1.1. Amostragem da parte aérea e subterrânea das halófitas

A biomassa vegetal das halófitas foi recolhida mensalmente entre Setembro de 2009 e Maio de 2010, no sapal médio situado no Largo do Laranjo. Em áreas representativas foram recolhidas três réplicas da parte aérea de cada uma das halófitas, numa área de 30x30 cm, estas foram armazenadas em sacos de polietileno. Posteriormente procedeu-se à recolha dos detritos presentes na mesma área, e foram armazenados em sacos de polietileno. Por fim, utilizando uma sonda (7 cm de diâmetro) recolheu-se a parte subterrânea com o rizosedimento circundante, na mesma área (três amostras compostas por cada área de 30x30 cm) e a 15 cm de profundidade. Obtiveram-se 3 réplicas, cada uma com três amostras compostas. A área para a amostragem foi seleccionada “in situ”, as amostras foram armazenadas individualmente em papel de alumínio e colocadas em sacos de polietileno.

No laboratório a parte aérea das halófitas e os respectivos detritos foram cuidadosamente lavados em água corrente com auxílio de uma escova, de modo a remover o sedimento. A parte subterrânea foi devidamente separada do rizosedimento e também cuidadosamente lavada em água corrente com auxílio de uma escova. Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente, até o peso se manter constante. As amostras (parte aérea e subterrânea) foram pesadas e a biomassa foi expressa em $g\ DW\ m^{-2}$.

No âmbito e objectivo principal do trabalho, a parte subterrânea das halófitas foi moída até à sua homogeneização e armazenada em sacos de polietileno, para posterior análise e determinação da concentração de mercúrio.

Cálculo da produção anual de biomassa e taxas de renovação

A produção de biomassa anual (PBA) (biomassa da parte aérea e parte subterrânea) foi calculada de acordo com as diferenças entre o máximo e o mínimo das biomassas determinadas durante o período em estudo (Caçador et. al., 2004), e expressa em percentagem:

$$PBA_{\text{parte aérea}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}) = \text{máximo biomassa}_{\text{parte aérea}} - \text{mínimo biomassa}_{\text{parte aérea}}$$

$$PBA_{\text{parte subterrânea}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}) = \text{máximo biomassa}_{\text{parte sub}} - \text{mínimo biomassa}_{\text{parte sub}}$$

Os detritos exportados foram determinados pela diferença entre o máximo e mínimo de biomassa, e expresso em percentagem. Os detritos remanescentes foram determinados pelo mínimo de biomassa obtido durante o período em estudo:

$$\text{Detritos exportados} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}) = \text{máximo biomassa}_{\text{detritos}} - \text{mínimo biomassa}_{\text{detritos}}$$

$$\text{Detritos remanescente} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}) = \text{mínimo biomassa}_{\text{detritos}}$$

As taxas de renovação da biomassa da parte aérea e subterrânea foram obtidas pela razão entre a produção anual de biomassa e o máximo de biomassa obtido durante o ano em estudo:

$$\text{Taxas de renovação} (\text{ano}^{-1}) = \frac{PBA_{\text{parte aérea/subterrânea}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1})}{\text{máximo biomassa}_{\text{parte aérea/subterrânea}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2})}$$

3.1.2. Caracterização do sedimento

A amostragem do rizosedimento decorreu como descrito para a biomassa subterrânea, i.e., recolheram-se três amostras compostas de 7 cm de diâmetro por cada área de 30x30 cm e a 15 cm de profundidade. Obtiveram-se três réplicas, cada uma composta por três amostras (Figura 3.1).

No laboratório, separou-se o sedimento das raízes. O sedimento foi limpo de conchas e detritos vegetais e seco à temperatura ambiente, posteriormente procedeu-se a sua crivagem (crivo de malha de 1mm) e foi armazenado em sacos de polietileno, para posterior análise de mercúrio.



Figura 3.1 – Amostragem de sedimento colonizado por *Scirpus maritimus* na fase de senescência, composta por três amostras.

3.1.3. Determinação dos parâmetros físico-químicos do sedimento

A determinação da Temperatura, pH e Eh foi efectuada “in situ”, com o auxílio de sensores calibrados (WTW-pH 330i com SenTix® 41 e SenTix® ORP). Cada medição foi realizada após um período de estabilização de 15 minutos.

Determinação do teor em matéria orgânica (peso livre de cinzas)

A determinação do teor em matéria orgânica no rizosedimento foi efectuada em triplicado pesando aproximadamente 5g de sedimento seco, em cadinhos de porcelana, posteriormente foram colocados numa mufla a 500°C durante 4 horas. Após incineração os cadinhos foram retirados da mufla e colocados num excicador até arrefecerem. O teor de matéria orgânica foi calculado pela perda de peso entre o peso seco e o peso das cinzas expresso em percentagem.

Determinação da fracção fina

A fracção fina foi determinada em triplicado pelo método do peneiro húmido. Este método consistiu em pesar aproximadamente 1 g de sedimento seco e posteriormente é passado por um peneiro de 63 µm sob um fluxo de água constante. Após o peneiro do sedimento, a fracção retida (< 63 µm) é seca até o peso se manter constante, a fracção fina é determinada pela diferença e expressa em percentagem.

3.2. Experiência “litter-bags”

A metodologia escolhida, para estudar a dinâmica do Hg bioacumulado na parte subterrânea de plantas de sapal (*Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*), foi a metodologia das experiências “litter bags”, visto que esta nos permite acompanhar “in situ” o processo de decomposição da biomassa subterrânea. Esta metodologia experimental é citada por Caçador et al. (2004), Sousa et al. (2008) e Menéndez (2008).

A recolha da parte subterrânea das halófitas foi efectuada no mês de Fevereiro, à profundidade de 10 cm, e foram armazenadas em sacos de polietileno.

No laboratório as amostras foram lavadas em água corrente de modo a remover o sedimento em excesso, posteriormente foram lavadas com água destilada e secas na estufa a 40°C. Para cada espécie foram pesados 5 gramas (5 réplicas x 6 tempos) sendo estes colocados em sacos de 10 x 10 cm² de nylon de rede de 500 µm calibrada (“litter bags”) devidamente etiquetados.

Posteriormente as amostras foram colocadas “*in situ*” a 10 cm de profundidade, onde ficaram sujeitas ao processo de decomposição. A recolha dos “litter bags” foi efectuada mensalmente (Março a Setembro de 2009) (Figura 3.2). Em cada período de amostragem foram determinados “*in situ*” os parâmetros temperatura, pH e Eh conforme descrito anteriormente.



Figura 3.2 – Experiência “litter bags”, i.e., conjunto de 5 réplicas.

No laboratório as amostras foram cuidadosamente lavadas em água corrente com auxílio de uma escova, de modo a remover o sedimento circundante. Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente, até o peso se manter constante. As amostras foram pesada, moídas até à sua homogeneização e armazenada em sacos de polietileno, para posterior análise de mercúrio. A biomassa remanescente foi expressa em percentagem.

3.3. Determinação da concentração de mercúrio total

O método analítico utilizado para a determinação da concentração de mercúrio total na biomassa das plantas de sapal e sedimento foi a espectroscopia de absorção atômica com decomposição térmica, utilizando um analisador de mercúrio (AMA – Advanced Mercury Analyser, LECO 254) (Figura 3.3).

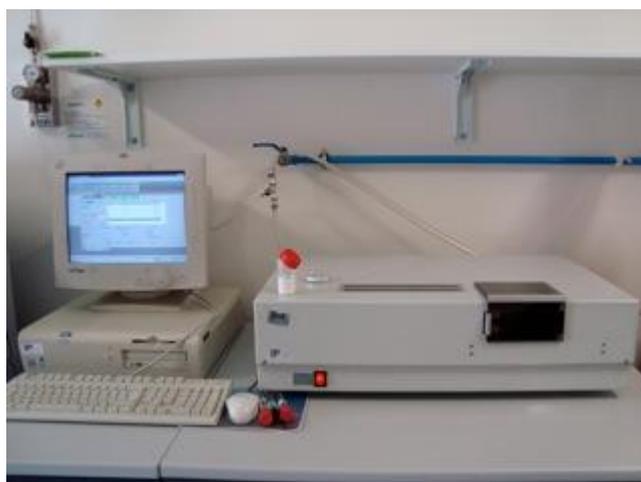


Figura 3.3 – Analisador de mercúrio: AMA – Advanced Mercury Analyser, LECO 254.

Esta técnica de análise directa de mercúrio por decomposição térmica e espectroscopia de absorção atômica é muito simples, rápida e não requerer tratamento prévio da amostra, evitando a sua contaminação. Outra vantagem desta técnica é a sua vasta aplicação nas mais diversas matrizes, desde matrizes vegetais a biológicas, sólidas e líquidas, tais como solos, sedimentos, águas do mar e rios, alimentos, espécies vegetais e animais.

Na Figura 3.4 encontra-se representado um diagrama esquemático do analisador de mercúrio AMA-254. Inicialmente as amostras bem homogeneizadas são pesadas e colocadas num “barco” de níquel (ou platina) que é introduzido automaticamente num tubo de quartzo, passando por um processo de secagem a 120°C e posteriormente por um processo de combustão a 680-700°C numa atmosfera de oxigénio. O vapor de mercúrio é recolhido numa amálgama de ouro e posteriormente a amálgama é aquecida até atingir uma temperatura de 900°C, o mercúrio libertado é transportado para a célula aquecida (120°C), onde se procede a quantificação do mercúrio (Costley et al., 2000).

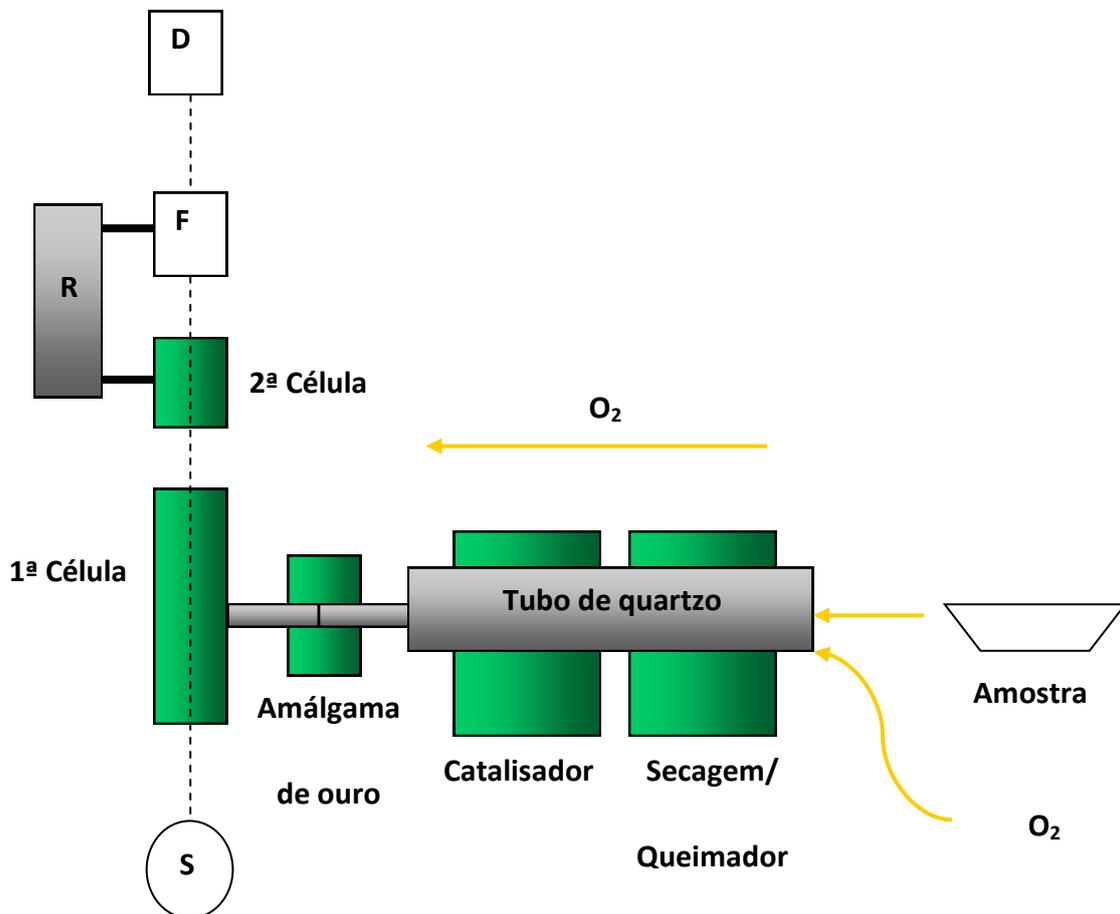


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do analisador de mercúrio – AMA – 254. S - Fonte de vapor de mercúrio (lâmpada); R - Tubo de Retenção; F – Filtro; D – Detector (adaptado de Costley et al., 2000).

Este processo de análise tem: tempo de secagem de 30 segundos, tempo de decomposição de 150 segundos e o tempo de espera de 40 segundos (Costley et al., 2000). Para cada amostra foram feitas várias determinações até se obter três réplicas concordantes com coeficiente de variação inferior a 10%.

3.4. Controlo de Qualidade Analítica

Neste trabalho os procedimentos para o controlo e garantia de qualidade dos resultados incluíram réplicas das amostras, determinação de percentagens de recuperação, e análise de amostras de referência – CBR-60 e PACS-2.

Para garantir e controlar a exactidão dos resultados, foi necessário avaliar pontualmente no tempo a exactidão dos resultados (controlo de qualidade externo), e controlar continuamente a precisão (controlo de qualidade interno) entre as análises. As cartas de controlo são uma importante ferramenta que nos garante o controlo de qualidade interno das amostras.

No presente trabalho foi utilizado material de referência certificado para garantir o controlo de qualidade interno, para a biomassa foi utilizado BCR-60 (homogeneizados de plantas aquáticas provenientes do Gabinete Comunitário de Referência) com o valor certificado $0,34 \pm 0,04$ (concentração certificada \pm incerteza combinada do resultado) e para o sedimento foi utilizado PACS-2 (sedimento marinho do Gabinete Comunitário de Referência) com o valor certificado $3,04 \pm 0,20$ (concentração certificada \pm incerteza combinada do resultado).

Neste trabalho cada amostra foi analisada em triplicado (5 – 30 mg) e foram rejeitados os valores cujo coeficiente de variação fosse maior ou igual a 10%. O controlo de qualidade analítica foi garantido pela análise em paralelo do material de referência (no início da análise e no final da análise). Para também garantir o controlo da análise foram efectuados brancos entre as amostras.

Nas figuras seguintes estão representadas as cartas de controlo efectuadas com o material de referência BCR-60 e PACS-2.

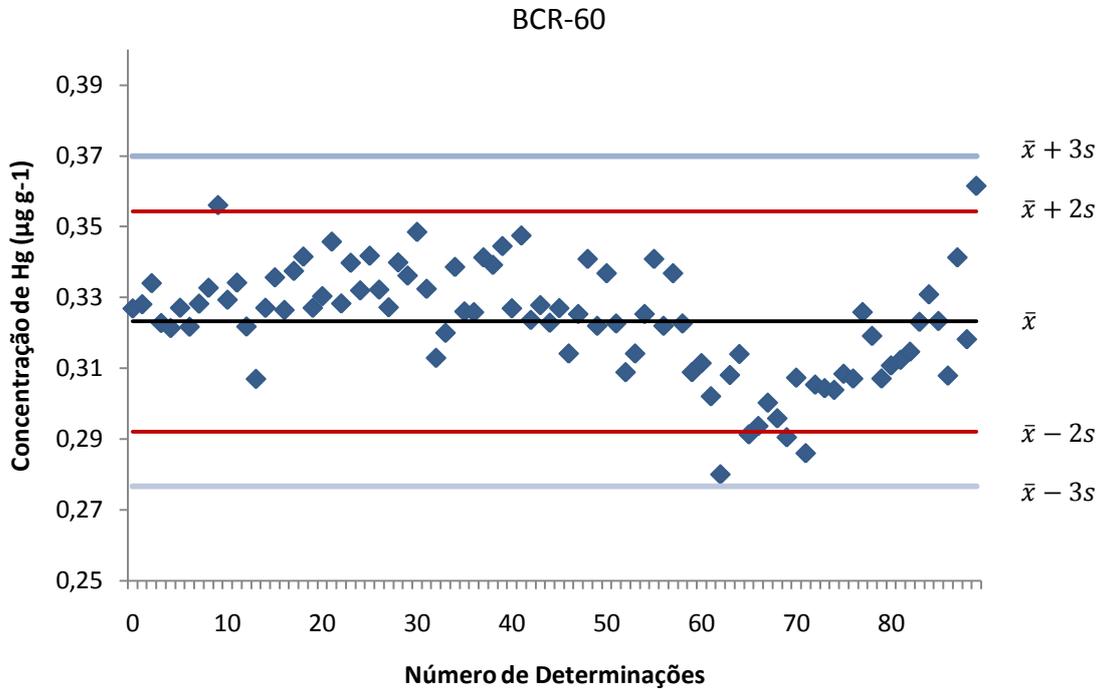


Figura 3.3 - Carta de controlo para a determinação de mercúrio do material de referência BCR-60.

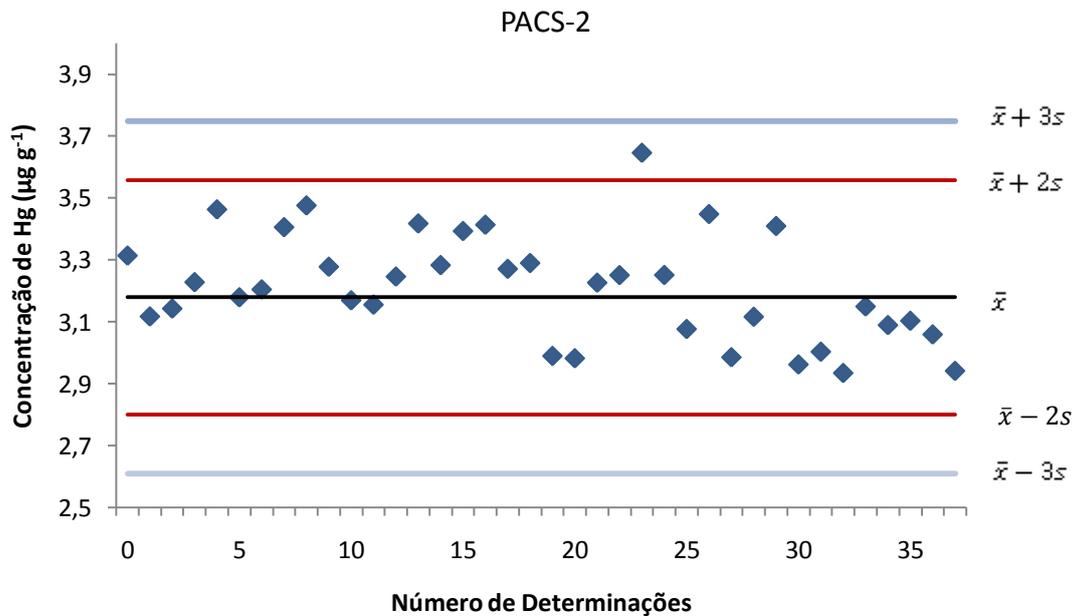


Figura 3.4 - Carta de controlo para a determinação de mercúrio do material de referência PACS-2.

Como se pode observar, através da carta de controlo efectuada com o material de referência BCR-60, os valores obtidos encontram-se dentro das linhas de acção. No entanto alguns valores encontram-se fora das linhas de aviso, como são apenas dois valores consecutivos, pode-se concluir que o processo está sob controlo analítico.

Na carta de controlo efectuada para o material de referência PACS-2, os valores também se encontram dentro das linhas de acção e apenas um valor se encontra fora da linha de aviso, pode-se concluir que o processo está sob controlo estatístico. A taxa de recuperação de mercúrio nas plantas de sapal situou-se na gama de 94-122% e nos sedimentos entre 83-108%.

3.5. Tratamento estatístico

Para o tratamento estatístico, foi feito o teste de significância – teste T, com o auxílio do programa SigmaPlot 11.0. Nos casos em que os dados não cumpriam os pressupostos para a aplicação do teste, (i. e. não apresentam distribuição normal e/ou homogeneidade de variância) aplicou-se o teste não paramétrico Mann-Whitney Rank Sum Test.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização do sapal colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* e respectivos ciclos de vida

Os parâmetros físico-químicos (média \pm desvio padrão) do rizosedimento do sapal, colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* e historicamente contaminado com mercúrio, encontram-se apresentados na tabela 4.1.

Relativamente à temperatura observa-se uma variação sazonal ao longo do período de amostragem, verificando-se um aumento gradual entre o mês de Novembro e Setembro (de 8º a 26ºC). Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas (Mann-Whitney U Statistic; $p > 0,05$; $n = 18$) entre os locais.

O teor em matéria orgânica variou entre 3 e 5%, e não se verificaram diferenças estatisticamente significativas (t-test; $p > 0,05$; $n = 18$) entre os sedimentos colonizados por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*.

A percentagem de partículas finas no sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) foi significativamente maior no sedimento colonizado por *Scirpus maritimus* (t-test; $p = 0,022$; $n = 18$). A média da percentagem anual de partículas finas ($< 63 \mu\text{m}$) foi, respectivamente, 41,0% e 43,9% para *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*.

Relativamente ao pH, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas (Mann-Whitney U Statistic; $p > 0,05$; $n = 18$) entre os sedimentos colonizados pelas espécies em estudo, sendo que o sedimento colonizado por *Juncus maritimus* apresentou valores tendencialmente mais baixos (variando entre 6,3 e 8,5) comparativamente ao sedimento colonizado pela *Scirpus maritimus* (variando entre 6,3 e 9,6) (Figura 4.1).

Quanto ao potencial redox, que exprime a reactividade química do sedimento, (Eh) (Figura 4.2), também medido “*in situ*”, verificou-se que existem diferenças estatisticamente significativas (t-test; $p = 0,003$; $n = 18$) entre os sedimentos colonizados, sendo que o sedimento colonizado por *Juncus maritimus* apresenta valores significativamente mais altos, com valores a variar entre -84 e 166 mV. Enquanto o sedimento colonizado por *Scirpus maritimus* apresentou valores entre -215 e 49 mV. O

que nos remete a que as condições físico-químicas do rizosedimento são alteradas pelas halófitas que os colonizam.

Tabela 4.1- Parâmetros físico-químicos do sapal contaminado com Hg colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*: Temperatura, pH, potencial redox (Eh), teor em matéria orgânica (%) e percentagem de partículas finas (<63 µm), (média ± desvio padrão, N=3).

Parâmetros físico-químicos		<i>Juncus maritimus</i>	<i>Scirpus maritimus</i>
Temperatura (°C)	Setembro	22,8 ± 0,3	27,1 ± 0,4
	Novembro	15,8 ± 0,5	15,1 ± 0,0
	Janeiro	9,2 ± 0,1	7,6 ± 0,2
	Março	19,1 ± 0,2	19,5 ± 0,1
	Maior	18,4 ± 1,5	19,4 ± 0,6
	Julho	21,8 ± 0,7	23,8 ± 0,3
% Matéria orgânica	Setembro	4,4 ± 0,1	3,9 ± 1,3
	Novembro	4,2 ± 0,8	4,7 ± 0,7
	Janeiro	3,1 ± 0,4	3,2 ± 0,5
	Março	2,8 ± 0,2	2,6 ± 0,1
	Maior	3,6 ± 0,5	5,1 ± 0,5
	Julho	4,1 ± 0,6	4,3 ± 0,3

4. RESULTADOS

Tabela 4.1 (cont.) - Parâmetros físico-químicos do sapal contaminado com Hg colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*: Temperatura, pH, potencial redox (Eh), teor em matéria orgânica (%) e percentagem de partículas finas (<63 µm), (média ± desvio padrão, N=3).

% Partículas Finas (<63µm)	Setembro	40, ± 2,9	40,3 ± 2,4
	Novembro	44,1 ± 2,0	46,6 ± 2,2
	Janeiro	35,0 ± 3,1	42,8 ± 3,0
	Março	43,8 ± 0,3	42,4 ± 1,8
	Maio	43,7 ± 3,9	46,6 ± 0,79
	Julho	39,2 ± 0,7	44,5 ± 4,4
	pH	Setembro	8,5 ± 0,6
Novembro		6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,1
Janeiro		6,8 ± 0,2	7,4 ± 0,3
Março		6,3 ± 0,1	6,3 ± 0,1
Maio		6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,1
Julho		6,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2
Eh (mV)		Setembro	-7,0 ± 3,0
	Novembro	-21,8 ± 43,7	-32,3 ± 41,9
	Janeiro	165,9 ± 34,2	47,8 ± 19,0
	Março	155,7 ± 35,2	-122,8 ± 27,2
	Maio	-84,0 ± 4,3	-121,1 ± 71,4
	Julho	-39,7 ± 9,0	-215,0 ± 13,9

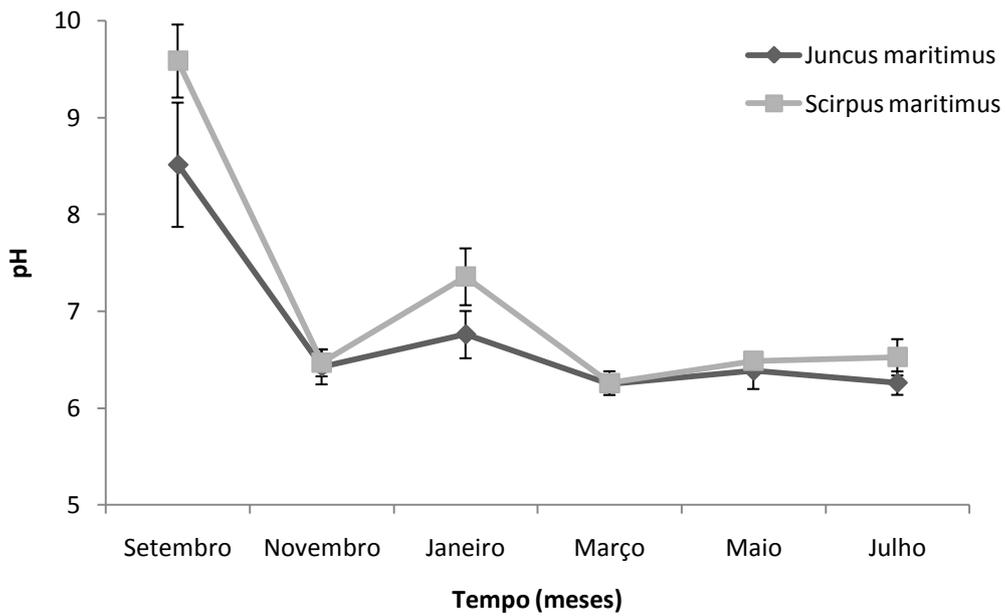


Figura 4.1 - Variação anual do pH no rizosedimento das espécies: *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* (média \pm desvio padrão, N=3).

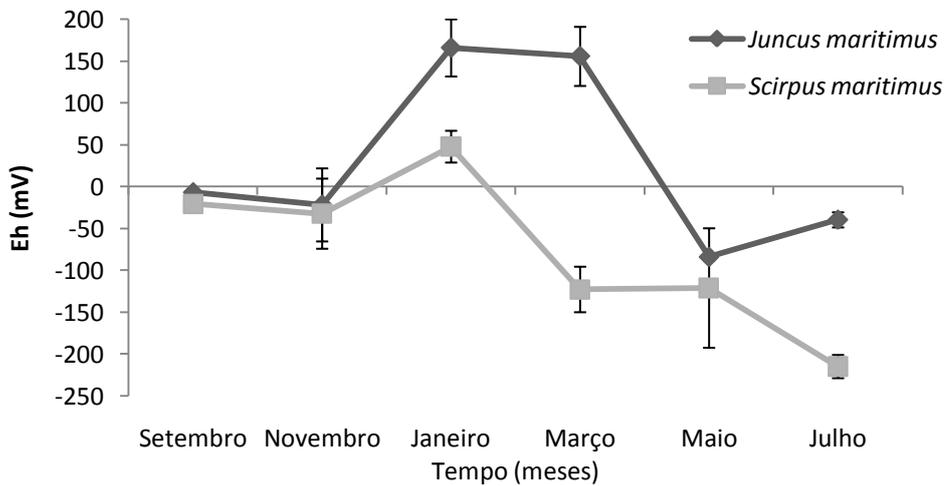


Figura 4.2 - Variação anual do potencial redox (Eh) no rizosedimento das espécies: *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* (média \pm desvio padrão, N=3).

4.1.1. *Juncus maritimus* - produção de biomassa/ciclo de vida

A biomassa de *Juncus maritimus*, ao longo de um ano, no sapal com contaminação histórica por mercúrio está representada na Figura 4.3 (média \pm erro padrão, n=3).

A biomassa na parte aérea da halófito variou entre 899 e 2062 g DW m⁻², verificando-se um máximo no mês de Maio e o mínimo no mês de Novembro. A parte subterrânea não apresentou um padrão de variação sazonal (Figura 4.3).

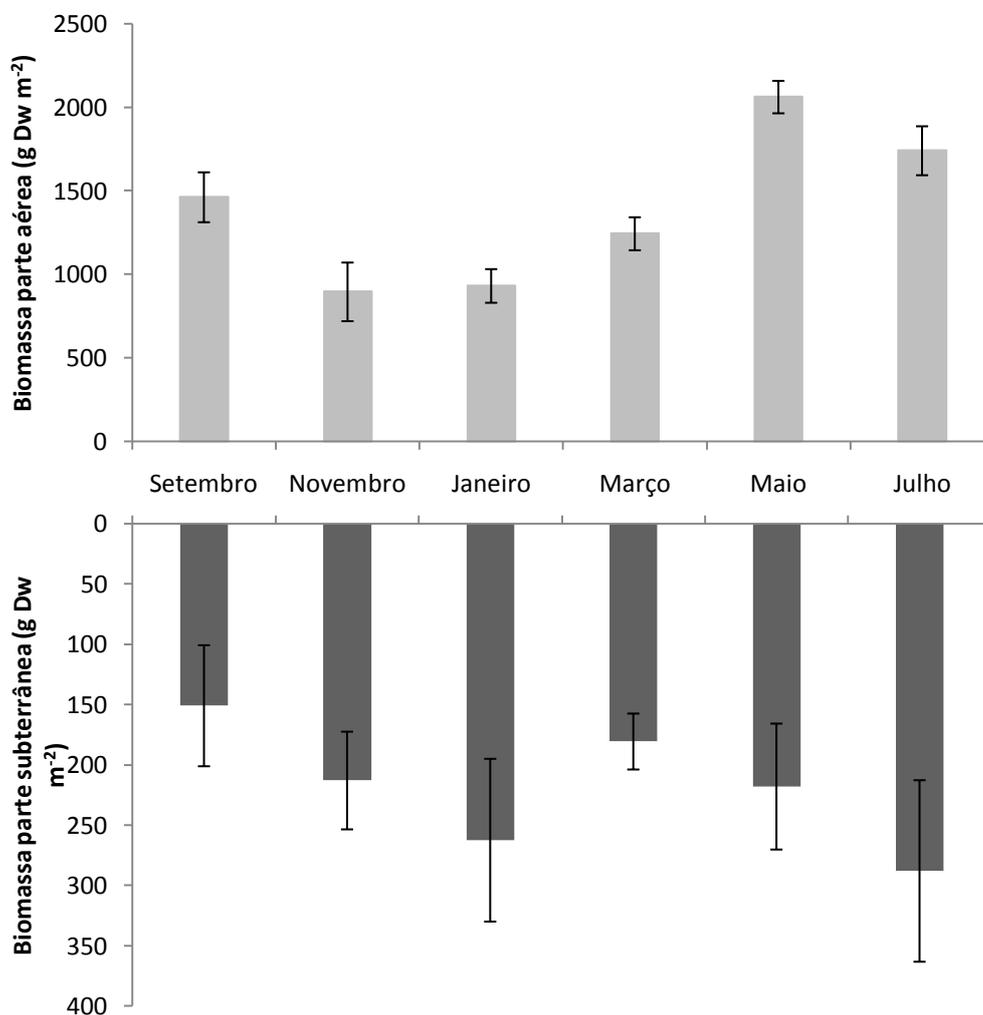


Figura 4.3 – Biomassa da parte aérea e subterrânea de *Juncus maritimus* (média \pm erro padrão, n=3), no Largo do Laranjo, Aveiro.

Na Figura 4.4 encontra-se uma representação esquemática da produção anual de biomassa e respectivas taxas de renovação por *Juncus maritimus*. A produção de biomassa anual na parte aérea da halófito foi mais alta do que na parte subterrânea, respectivamente $1166 \text{ g DW m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ e $107 \text{ g DW m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. No entanto a taxa de renovação da biomassa na parte aérea e na parte subterrânea apresentam valores muito semelhantes, $0,56$ e $0,53 \text{ ano}^{-1}$.

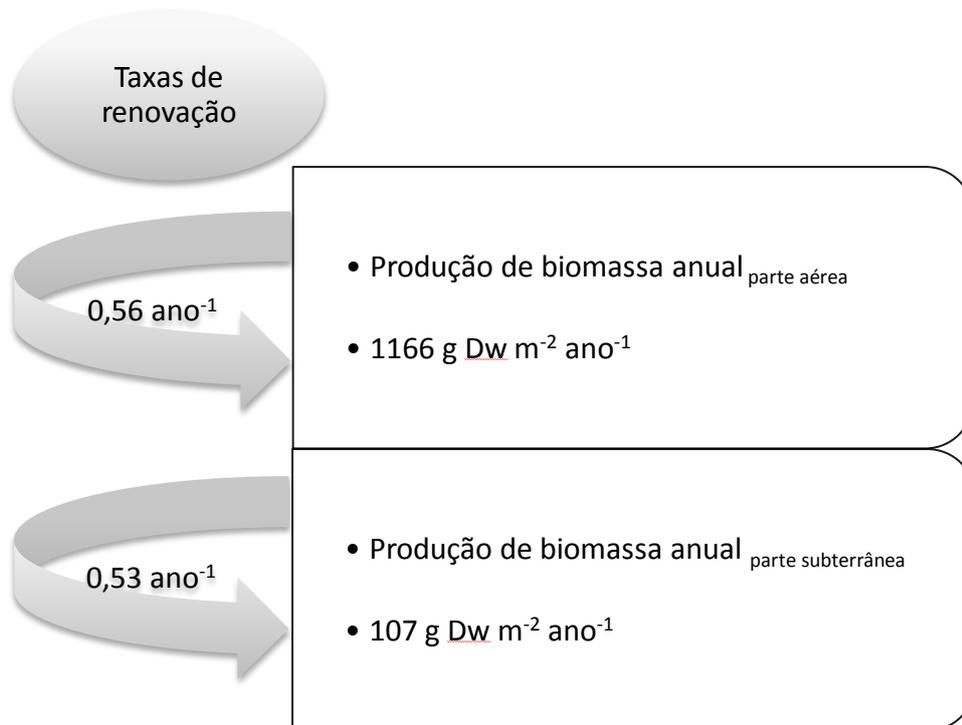


Figura 4.4 – Representação esquemática da produção anual de biomassa de *Juncus maritimus* e respectivas taxas de renovação.

4.1.2. *Scirpus maritimus* - produção de biomassa/ciclo de vida

Na Figura 4.5 está representado a produção de biomassa da parte aérea por *Scirpus maritimus*, durante um ano, num sapal com contaminação histórica por mercúrio. Pela análise do gráfico verifica-se *Scirpus maritimus* apresenta variações sazonais ao longo do ano de amostragem, apresentando a sua fase juvenil no mês de Janeiro (6,7 g DW m⁻²), visível com o aparecimento de novas plantas; a fase adulta entre os meses de Março e Julho, que se caracteriza pelo aumento da biomassa aérea e, apresentando um máximo em Maio (1107 g DW m⁻²); a fase de senescência ocorre nos restantes meses. Durante este período a proporção de biomassa aérea é inferior à subterrânea. Relativamente à produção de biomassa subterrânea verificou-se que não existe variação sazonal.

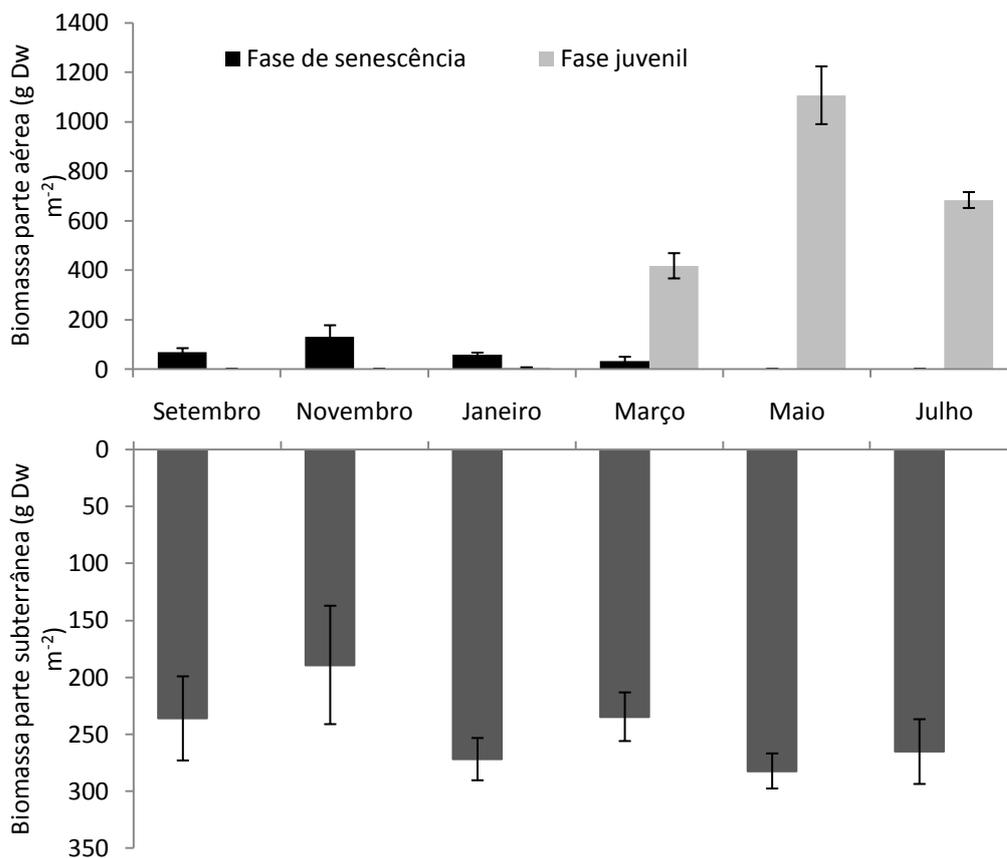


Figura 4.5 - Biomassa da parte aérea, nomeadamente a fase de senescência e fase fotossinteticamente activa e biomassa subterrânea de *Scirpus maritimus* (média ± erro padrão, n=3), no Largo do Laranjo, Aveiro.

A produção anual de biomassa e respectivas taxas de renovação, de *Scirpus maritimus*, estão representadas no esquema seguinte (Figura 4.6). Verificou-se que a produção de biomassa anual foi relativamente mais alta na parte aérea comparativamente à parte subterrânea, respectivamente $1100 \text{ g DW m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ e $93 \text{ g DW m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. A taxa de renovação da biomassa na parte aérea e na parte subterrânea foi respectivamente $0,99$ e $0,33 \text{ ano}^{-1}$.

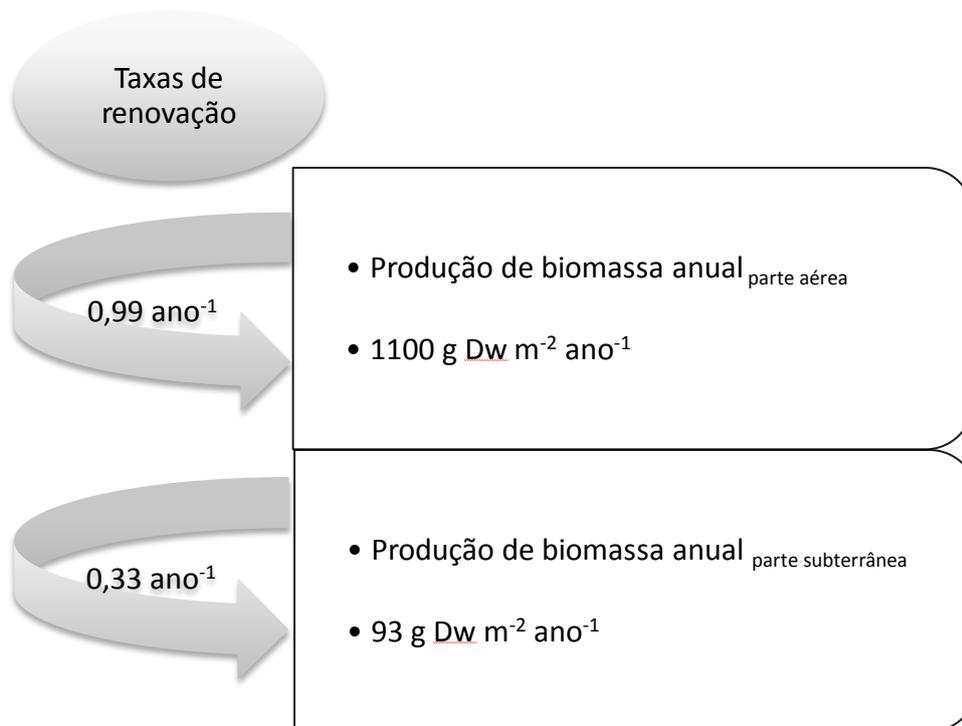


Figura 4.6 - Representação esquemática da produção anual de biomassa de *Scirpus maritimus* e respectivas taxas de renovação.

4.1.3. Produção de biomassa – *Juncus maritimus* vs *Scirpus maritimus*

Em suma, a produção anual de biomassa na parte aérea das halófitas foi similar apresentando valores de 1166 g DW m⁻² ano⁻¹ por *Juncus maritimus* e 1100 g DW m⁻² ano⁻¹ por *Scirpus maritimus*. Em relação à produção de biomassa na parte subterrânea verificou-se que não existem diferenças estatisticamente significativas entre as halófitas (t-test, p > 0,05, n=18), os valores foram 107 e 93 g DW m⁻² ano⁻¹, *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*.

Na Figura 4.7 está esquematizado o ciclo de vida das halófitas, produção anual da biomassa na parte aérea e subterrânea, a exportação de detritos e os detritos remanescentes (não exportados). Para ambas as halófitas a produção (em percentagem) de biomassa da parte aérea é igual (92%) assim como a produção (em percentagem) de biomassa da parte subterrânea (8%). Em *Juncus maritimus*, 90% da produção anual de biomassa da parte aérea é convertida a detritos que são posteriormente exportados por acção das marés, em *Scirpus maritimus*, apenas 66% dos detritos são exportados.

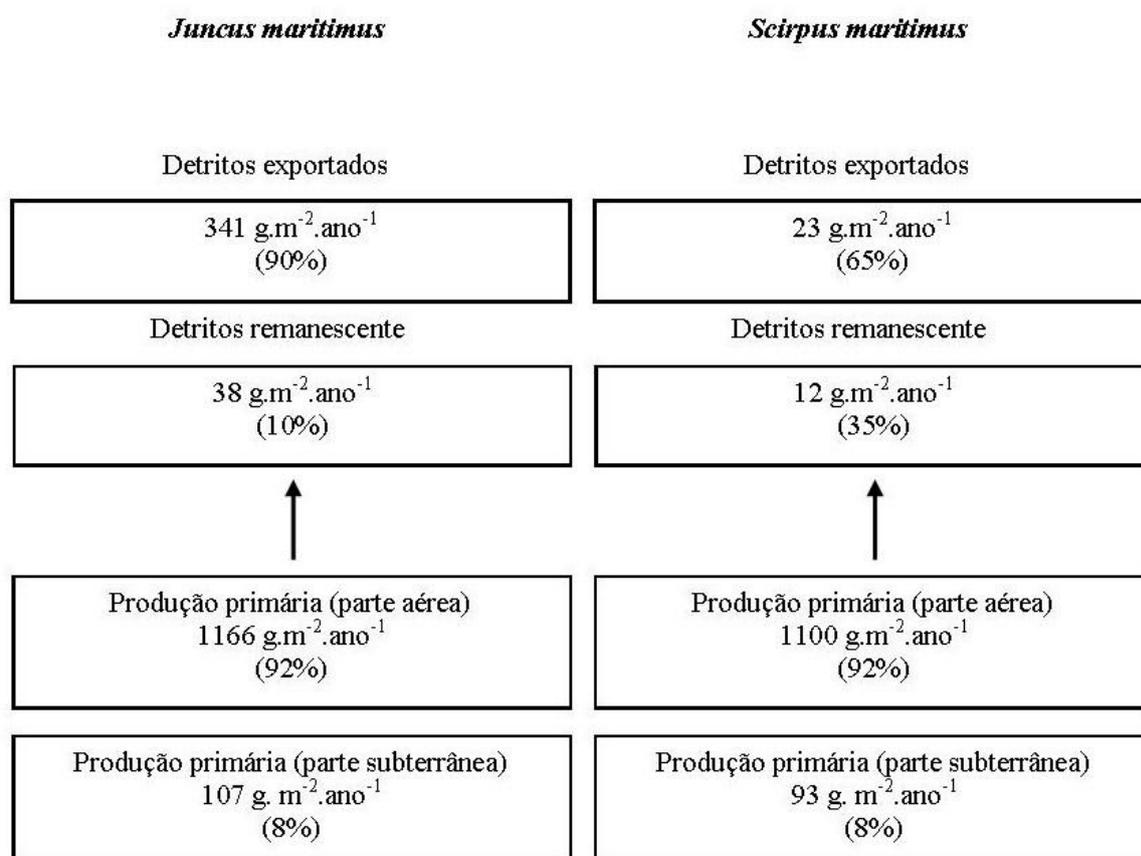


Figura 4.7 – Representação esquemática do ciclo da *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*: produção de biomassa na parte aérea e subterrânea; detritos exportados e remanescente.

4.2. Concentração de mercúrio total

A concentração de mercúrio no rizosedimento colonizado pelas halófitas foi superior à profundidade média de 10 cm do que à profundidade média de 2,5 cm (Figuras 4.8 e 4.9).

Na Figura 4.8 estão representadas as concentrações de mercúrio determinadas, à profundidade média de 2,5 cm, no rizosedimento e na biomassa subterrânea das halófitas. A mediana da concentração de mercúrio no rizosedimento de *Juncus maritimus* e de *Scirpus maritimus*, à profundidade de 2,5 cm, foi significativamente diferente, respectivamente $17,1 \pm 0,9$ e $14,6 \pm 0,4$ ng Hg mg⁻¹ (Mann-Whitney U Statistic; $p = 0,007$; $n = 18$).

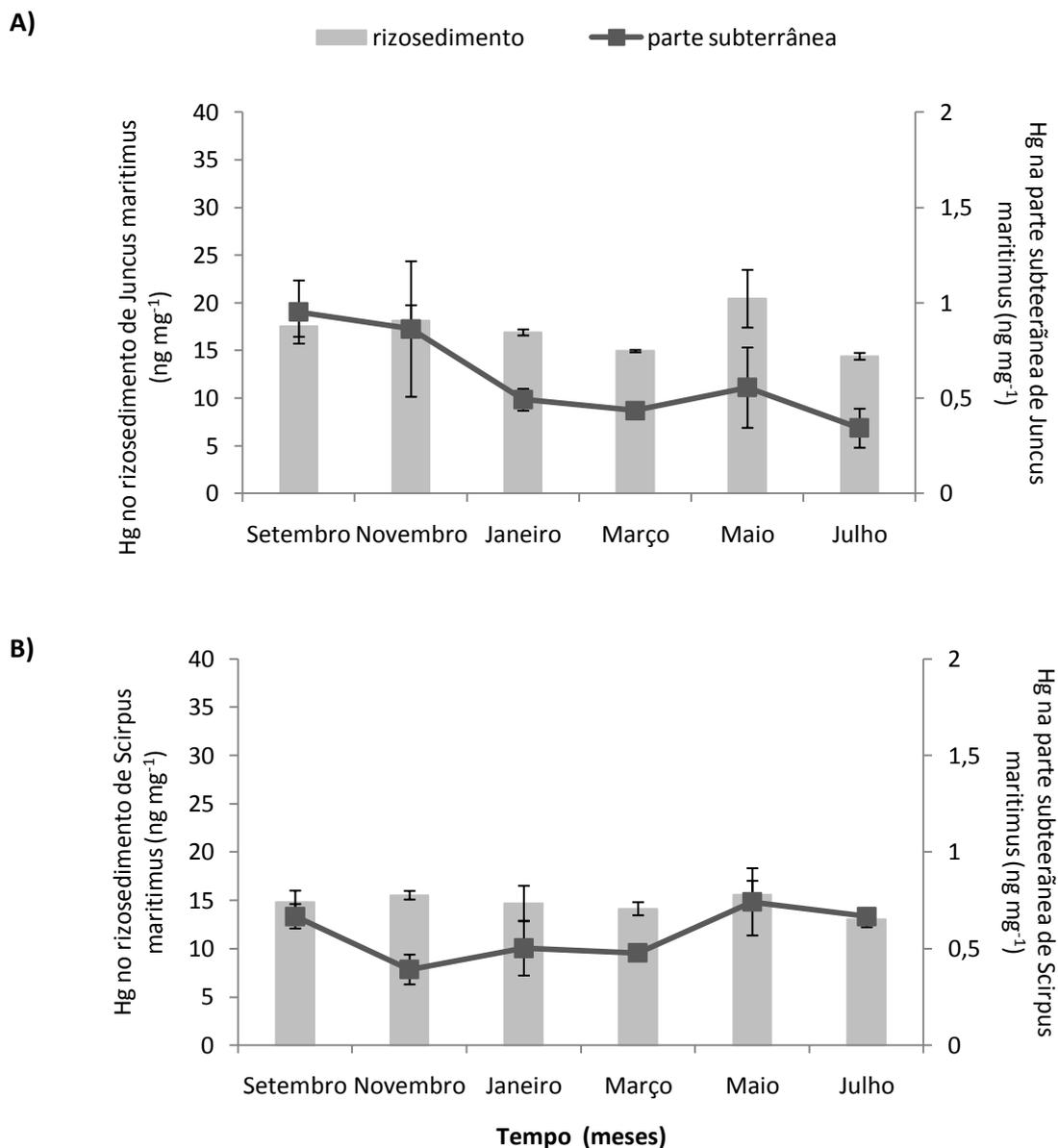


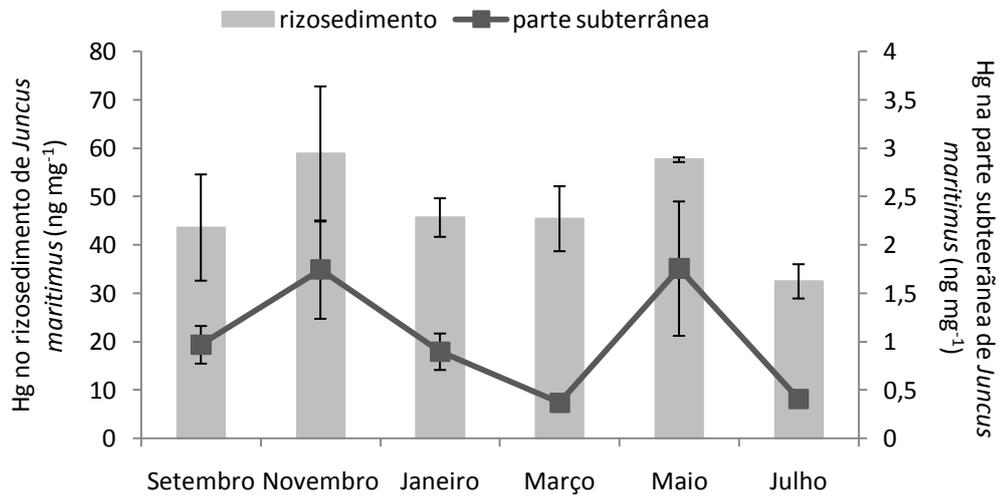
Figura 4.8 - Concentração de Hg no rizosedimento e na parte subterrânea à profundidade média de 2,5 cm: A) *Juncus maritimus*; B) *Scirpus maritimus* (média \pm erro padrão, N = 3).

Na Figura 4.9 estão representadas as concentrações de mercúrio, à profundidade média de 10 cm, determinadas no rizosedimento e na biomassa subterrânea das plantas em estudo.

À profundidade média de 10 cm as concentrações de mercúrio no rizosedimento colonizado por *Juncus maritimus* foram igualmente significativamente mais altas (Mann-

Whitney U Statistic; $p = 0,009$; $n = 18$). A mediana da concentração foi respectivamente $47,3 \pm 4,0 \text{ ng mg}^{-1}$ e $35,6 \pm 2,1 \text{ ng mg}^{-1}$.

A)



B)

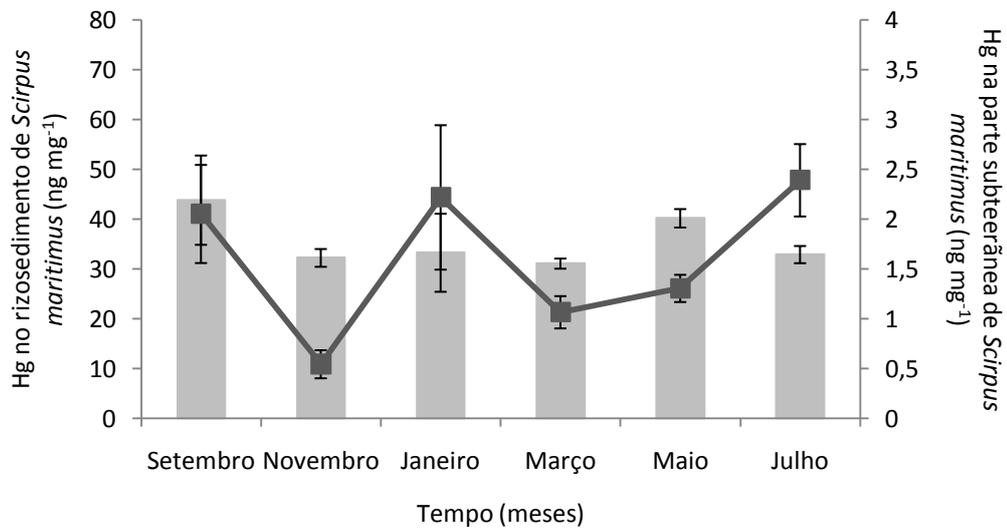


Figura 4.9 - Concentração de Hg no rizosedimento e na parte subterrânea à profundidade média de 10 cm: A) *Juncus maritimus*; B) *Scirpus maritimus* (média \pm erro padrão, $N = 3$).

Relativamente à concentração de mercúrio na biomassa subterrânea das duas halófitas, pela análise das Figuras 4.8 e 4.9 verifica-se que as concentrações de mercúrio foram mais baixas na parte subterrânea nas duas espécies, comparativamente ao rizosedimento colonizado por estas. As concentrações de mercúrio no rizosedimento foram 30 a 40 vezes superiores às concentrações existentes na parte subterrânea das halófitas.

Na biomassa subterrânea das plantas de sapal, até aos 15 cm de profundidade, os valores de mercúrio variaram entre 0,24 e 1,75 ng mg⁻¹ para *Juncus maritimus* e 0,24 e 3,24 ng mg⁻¹ para *Scirpus maritimus* e não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas (Mann-Whitney U Statistic; p = 0,093; n = 36).

4.3. Experiência de decomposição – “Litter-bag”

Nas figuras seguintes está caracterizado o rizosedimento segundo os parâmetros determinados “in situ”, temperatura, pH e potencial redox (Eh), no Largo do Laranjo. Na Figura 4.10-A observa-se um aumento gradual da temperatura, ao longo do processo de decomposição, no rizosedimento para as duas plantas de sapal, que acompanha o aumento sazonal de temperatura da Primavera para o Verão. Pode observar-se que o padrão de variação de temperatura do sedimento é similar nos dois locais, aumentando gradualmente de 15°C para 26°C. De facto, não existem diferenças significativas entre sedimentos para este parâmetro (Mann-Whitney U Statistic; p > 0,05; n=18).

Na Figura 4.10-B está representada a variação do pH, ao longo do processo de decomposição, no rizosedimento das plantas de sapal estudadas. Embora, o padrão de variação seja semelhante, os valores de pH entre o rizosedimento das duas espécies são significativamente diferentes (Mann-Whitney U Statistic; p = 0,002; n=18), sendo os valores de pH no rizosedimento de *Juncus maritimus* significativamente mais baixo.

Na Figura 4.10-C está representada a variação do potencial redox (Eh), ao longo do processo de decomposição, no rizosedimento das plantas de sapal estudadas. Pode-se observar que o potencial redox (Eh) foi comparativamente mais alto nos sedimentos

colonizados por *Juncus maritimus*, sendo a variação mensal dos valores significativamente diferente (t-test; $p = 0,009$, $n=18$).

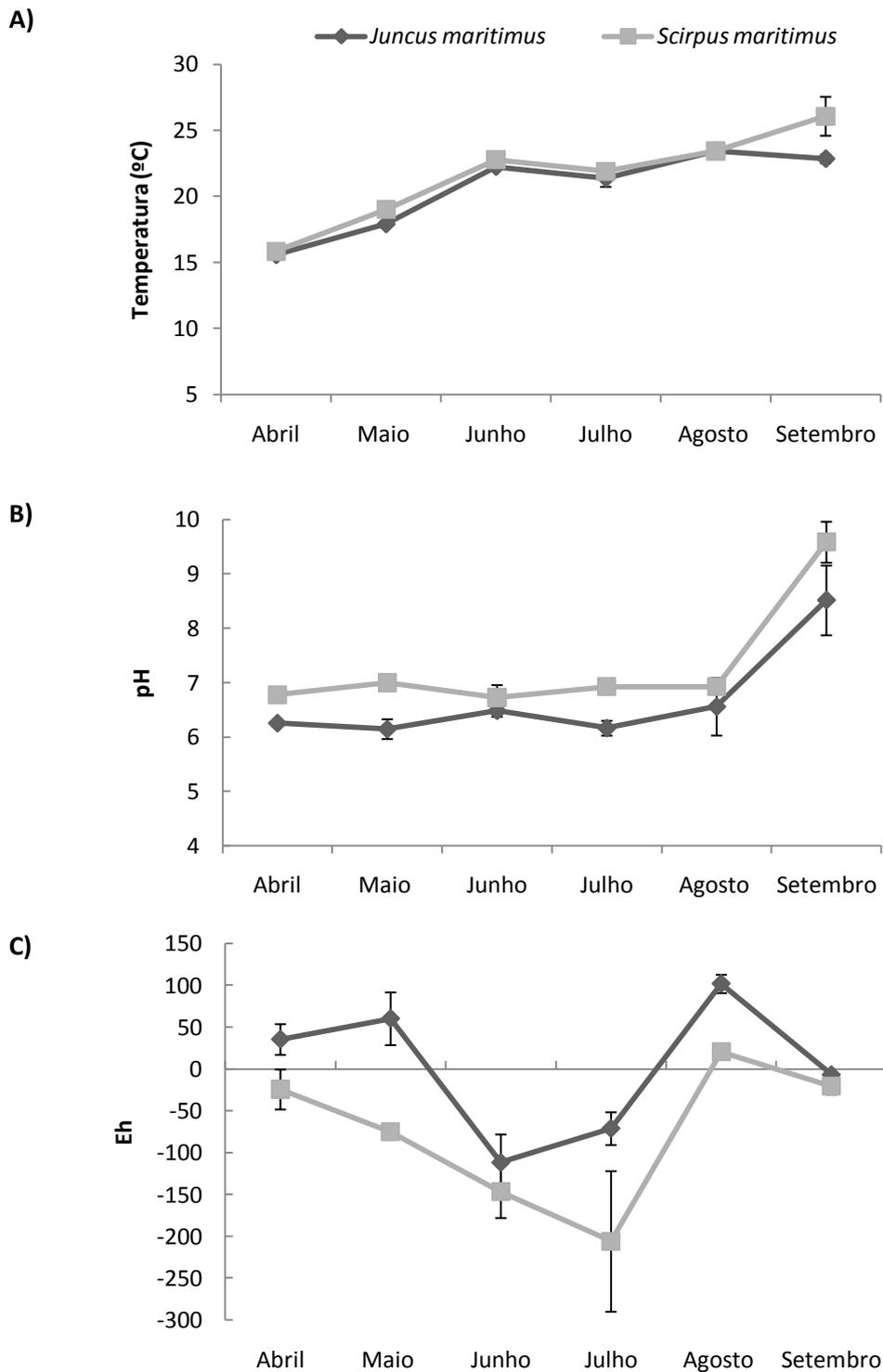


Figura 4.10 - Parâmetros físico-químicos do sapal contaminado com Hg colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* ao longo do processo de decomposição (6 meses): A) Temperatura, B) pH, C) potencial redox (Eh) (média \pm desvio padrão, $N=3$).

4.3.1. Determinação das biomassas

Na Figura 4.11, pode observar-se a percentagem de biomassa subterrânea remanescente de *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* durante o período de 6 meses de decomposição. Após 30 dias de decomposição, verificou-se que a biomassa remanescente de *Juncus maritimus* corresponde a 82% e a de *Scirpus maritimus* corresponde a 96%. No final do período de estudo do processo de decomposição (180 dias) verificou-se que a percentagem de decomposição da parte subterrânea de *Juncus maritimus* foi maior comparativamente à de *Scirpus maritimus* (55% versus 86%).

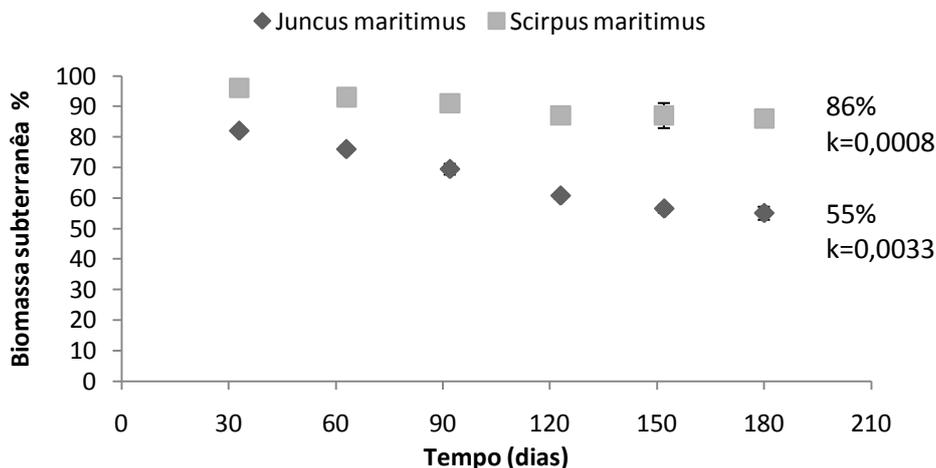


Figura 4.11 – Percentagem da biomassa remanescente das plantas de sapal durante o processo de decomposição (média \pm erro padrão, N=5).

A taxa de decomposição (velocidade de decomposição da biomassa na parte subterrânea) variou ao longo do processo de decomposição para ambas halófitas (Tabela 4.3). Ao fim de 6 meses de decomposição *Juncus maritimus* apresentou uma taxa de decomposição significativamente mais alta do que a *Scirpus maritimus*, respectivamente 0,0033 e 0,0008. Foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre as taxas de decomposição das halófitas (Mann-Whitney U Statistic; $p = 0,002$; $n = 6$).

Tabela 4.2 – Taxas de decomposição (k) da biomassa subterrânea da *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* ao longo do período de amostragem (180 dias), com base na equação $X_t = X_0 e^{-kt}$ *

<i>Juncus maritimus</i>		<i>Scirpus maritimus</i>	
Tempo (dias)	k	Tempo (dias)	k
33	0,0060	33	0,0012
63	0,0044	63	0,0011
92	0,0040	92	0,0011
123	0,0041	123	0,0011
152	0,0038	152	0,0013
180	0,0033	180	0,0008

* X_t é o peso seco remanescente(%) nos “litter bags”, X_0 é o peso seco inicial e t é o tempo em dias.

4.4. Mercúrio no rizosedimento e na biomassa da parte subterrânea

A Figura 4.12 descreve a variação da concentração de mercúrio na biomassa subterrânea das duas halófitas ao longo dos seis meses de decomposição. As halófitas mostram perda de mercúrio em função do tempo, embora o padrão seja diferente para cada uma das espécies consideradas, assim, como o valor percentual de mercúrio que permanece na biomassa subterrânea ao final dos seis meses.

No estudo de decomposição a concentração inicial de mercúrio na parte subterrânea das plantas recolhidas em Fevereiro foi respectivamente $0,54 \text{ ng mg}^{-1}$ para *Juncus maritimus* e $1,25 \text{ ng mg}^{-1}$ para *Scirpus maritimus*, o que significa que a concentração de mercúrio na experiência de “litter-bag” foi próxima da concentração mediana anual, respectivamente $0,90$ e $1,33 \text{ ng mg}^{-1}$.

Pode observar-se que ao fim de 6 meses de decomposição da parte subterrânea das plantas, a percentagem de mercúrio que permaneceu na biomassa subterrânea de *Juncus maritimus* foi de 94% e na de *Scirpus maritimus* foi de 49%.

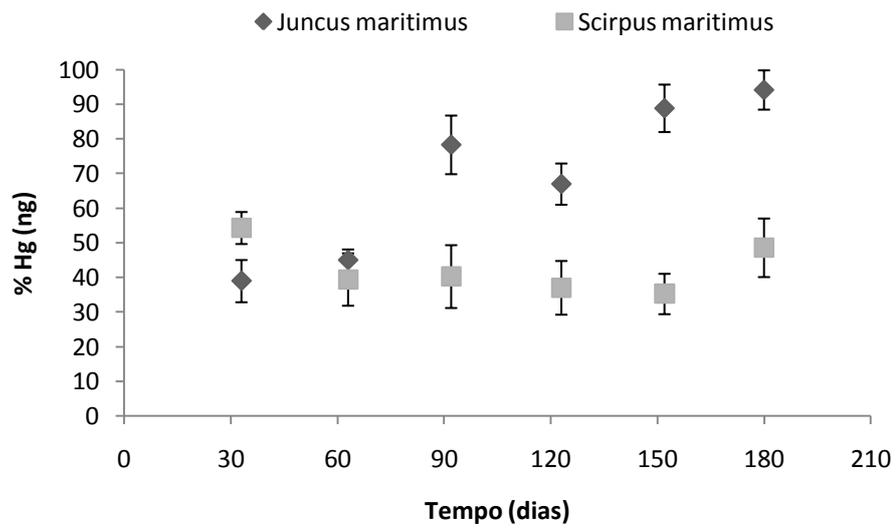


Figura 4.12 - Percentagem de mercúrio remanescente das plantas de sapal durante o processo de decomposição (média \pm erro padrão, N= 5).

Na Figura seguinte está representada a percentagem de biomassa remanescente na parte subterrânea de cada uma das halófitas versus a percentagem de mercúrio contido na biomassa não mineralizada.

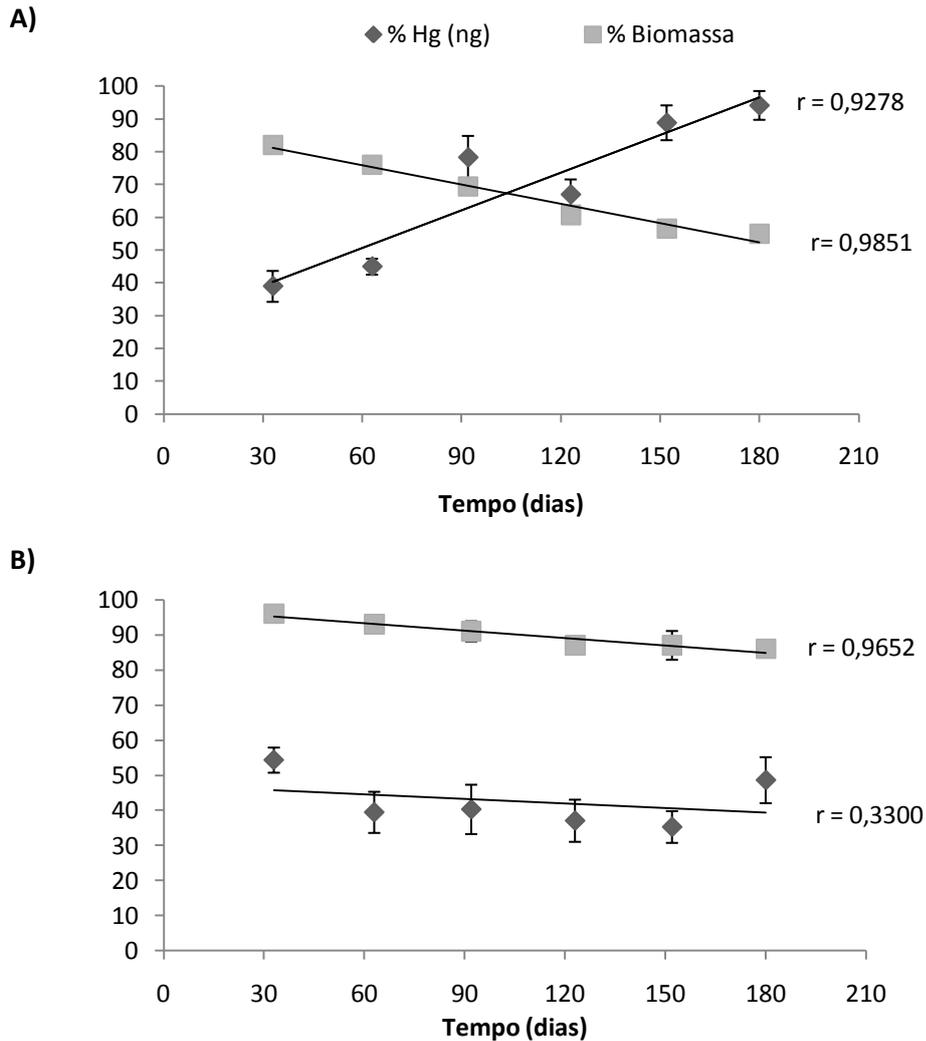


Figura 4.13 – Percentagem de biomassa remanescente na parte subterrânea versus percentagem de mercúrio nas plantas de sapal: A) *Juncus maritimus* e B) *Scirpus maritimus* (média \pm erro padrão, N=5).

Ao longo dos 6 meses de decomposição, ambas as halófitas mostram um comportamento similar, observando-se que ao longo do tempo a percentagem de concentração de mercúrio aumenta com a diminuição da biomassa. Durante o primeiro mês da experiência de decomposição, pode observar-se que *Juncus maritimus* perdeu 61% da sua concentração inicial em mercúrio acompanhada pela diminuição da biomassa inicial em 18% (Figura 4.13-A). Ao final de 6 meses de decomposição a halófitas perdeu 6% da concentração inicial em mercúrio acompanhada de uma diminuição de biomassa em 45%. Comparativamente, *Scirpus maritimus*, no primeiro mês de decomposição perdeu 46% da sua concentração inicial em mercúrio e 4% da biomassa inicial (Figura 4.13-B). Ao final de 6 meses perdeu 51% da sua concentração inicial acompanhada de uma diminuição em

14% da biomassa inicial. Portanto, verifica-se que ao fim de 180 dias de decomposição, a percentagem de mercúrio que retoma ao rizosedimento proporcionalmente à biomassa perdida é maior na espécie *Scirpus maritimus*.

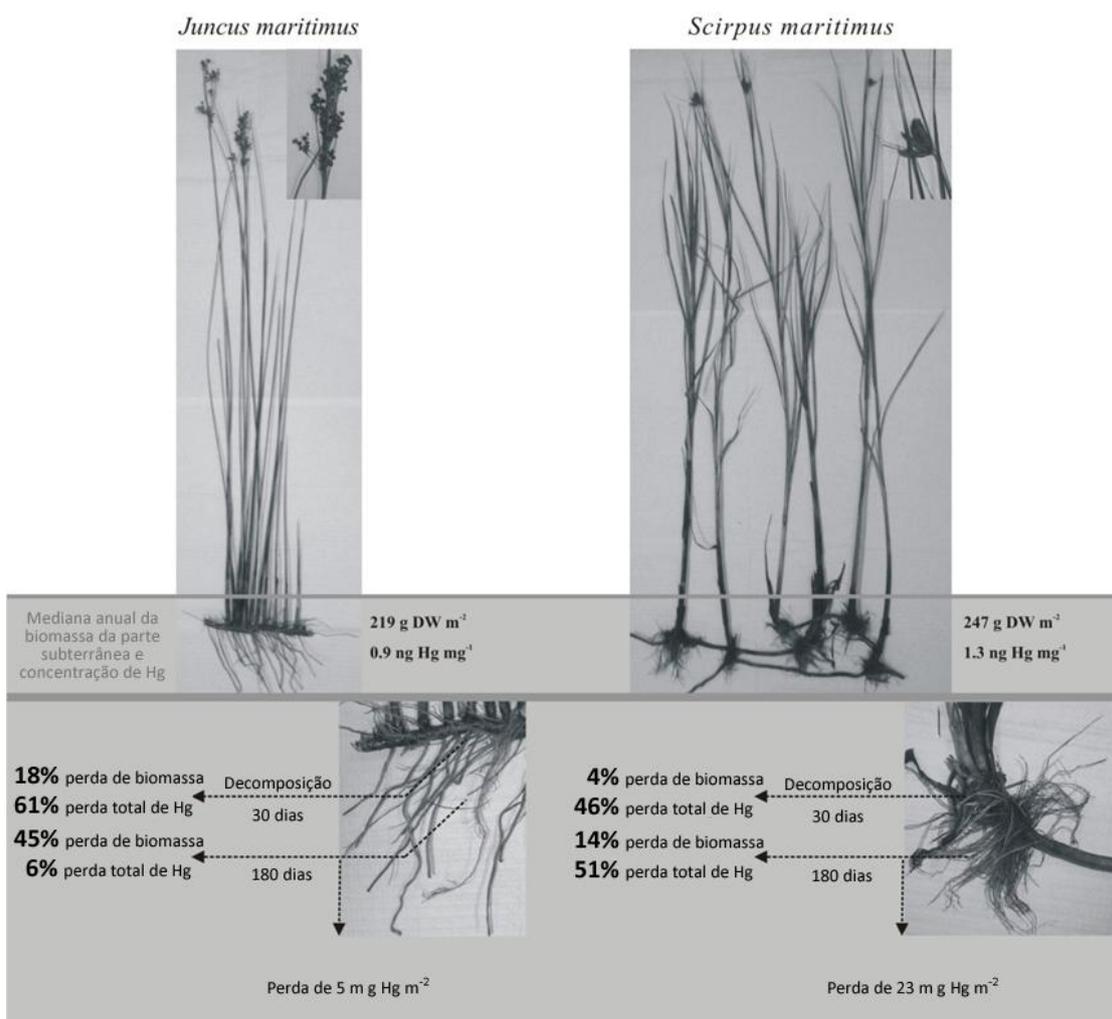


Figura 4.14 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio e a sua acumulação em sedimentos com contaminação histórica de mercúrio colonizados por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*.

Durante os seis meses de decomposição da biomassa subterrânea de *Juncus maritimus* 6% da concentração inicial de mercúrio volta para o rizosedimento. Tendo em conta a mediana da concentração anual de mercúrio (0,9 ng Hg mg⁻¹), aproximadamente 0,05 ng de mercúrio por cada mg de biomassa subterrânea de *Juncus maritimus* volta para o sedimento. Considerando que a média anual de biomassa subterrânea, à profundidade de

15 cm, é de 219 g m^{-2} e que 45% é decomposta após 180 dias, pode concluir-se que ao final de 6 meses aproximadamente 5 mg de mercúrio por m^{-2} passam para o rizosedimento (Figura 4.14).

Relativamente a *Scirpus maritimus*, após 180 dias de decomposição, 51% da concentração inicial de mercúrio volta para o sedimento. Tendo em conta a mediana da concentração anual de mercúrio presente na biomassa subterrânea ($1,3 \text{ ng Hg mg}^{-1}$), aproximadamente $0,6 \text{ ng}$ de mercúrio por cada mg da biomassa subterrânea de *Scirpus maritimus* volta para o sedimento. Considerando que a média anual da biomassa, à profundidade de 15 cm, é 247 g m^{-2} e que 14% é decomposta após 180 dias, pode concluir-se que ao final de 6 meses aproximadamente 23 mg de mercúrio por m^{-2} passam para o rizosedimento (Figura 4.14). Os resultados, mostram que *Juncus maritimus* retém, cerca de 4 a 5 vezes mais mercúrio do que *Scirpus maritimus*.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A qualidade analítica dos resultados referentes à determinação de mercúrio em amostras vegetais e nos sedimentos estuarinos colonizados por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* ficou assegurada através da análise de brancos, análise de material de referência certificado, respectivamente BCR-60 (homogeneizados de plantas aquáticas provenientes do Gabinete Comunitário de Referência) e PACS-2 (sedimento marinho do Gabinete Comunitário de Referência) e respectivas percentagens de recuperação. Este é um passo essencial para a aplicação dos resultados e para a sua interpretação no âmbito da química ambiental, i.e., para o estudo de processos ambientais.

Os sapais fazem parte dos ecossistemas da biosfera mais produtivos do mundo, como tal desempenham funções bastante importantes no ecossistema. No entanto, os sapais encontram-se entre os ecossistemas mais vulneráveis, devido a acções antropogénicas, nomeadamente resultantes da denominada contaminação histórica (i.e. descarga de contaminantes num passado recente).

O complexo sistema que constitui os sedimentos estuarinos, pode ser fortemente influenciado pela actividade das plantas de sapal (Almeida *et al.*, 2006a), pois estas têm a capacidade de imobilizar e/ou incorporar metais ao nível da biomassa, como nos sedimentos circundantes, rizosedimento. No entanto é importante avaliar a capacidade de auto-remediação das halófitas com o objectivo de reduzir a biodisponibilidade de mercúrio, ou seja, a passagem de mercúrio para outros níveis tróficos.

Estudos efectuados sobre a contaminação de mercúrio em plantas de sapal como a *Halimione portulacoides* (Válega *et al.*, 2008b) e com *Juncus maritimus* (Castro *et al.*, 2009) e com contaminação de outros metais (tais como Cd, Pb, e Cu em sapais colonizados por *Spartina maritima* e *Halimione portulacoides*) (Reboreda e Caçador, 2007) mostraram que 90% dos metais é acumulado na biomassa subterrânea das halófitas e apenas uma pequena percentagem é transferida para a parte aérea. No estudo realizado por Almeida *et al.*, 2006, com *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* verificaram que a concentração de metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) presente na biomassa subterrânea era significativamente maior comparativamente à concentração de metais

presente na biomassa aérea. Assim, no presente estudo, deu-se particular relevo à dinâmica do mercúrio bioacumulado na biomassa subterrânea das halófitas *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*, num sapal com contaminação histórica por mercúrio.

A produção anual de biomassa subterrânea das halófitas foi similar apresentando valores de 107 g DW m⁻² ano⁻¹ para *Juncus maritimus* e 93 g DW m⁻² ano⁻¹ e *Scirpus maritimus*, representando 8% da produção total. No entanto, não se verificou nenhuma tendência sazonal relativamente à biomassa da parte subterrânea, não sendo significativamente diferentes. Relativamente às taxas de decomposição verificou-se que estas foram mais rápidas em *Juncus maritimus*, assim como as taxas de renovação na biomassa subterrânea.

O teor de matéria orgânica não foi significativamente diferente no rizosedimento das halófitas, no entanto a percentagem de partículas finas foi significativamente mais alta no rizosedimento de *Scirpus maritimus*. A maior percentagem de partículas finas pode estar relacionada com a resistência física das halófitas à acção das marés, i.e., o ciclo de vida da parte aérea das duas halófitas é diferente, no entanto, 90% dos detritos proveniente da biomassa aérea de *Juncus maritimus* são exportados por acção das marés; enquanto que apenas 66% dos detritos de *Scirpus maritimus* são exportados.

O pH e o potencial redox (Eh) são de especial importância para a bio-disponibilidade de metais no meio. O Eh exprime a capacidade do rizosedimento receber/fornecer electrões e é determinado pelo tipo de substâncias redutoras e oxidantes que o sedimento contém. No caso do mercúrio, valores de Eh entre -150 e 200mV é tido como o intervalo onde é mais provável que o Hg esteja mais disponível. Para valores negativos de potencial redox (Eh < -150 mV) a grande quantidade de sulfuretos tende a precipitar os metais, para valores positivos (Eh > +200mV) os sulfatos são a forma predominante, devido à oxidação de sulfureto a sulfato, o mercúrio encontra-se associado a óxidos de ferro, a óxidos de manganês e à matéria orgânica (Jackson, 1998b). No presente estudo a variação anual do Eh no rizosedimento de ambas as halófitas encontra-se no intervalo onde a probabilidade de o mercúrio estar mais disponível é maior. No entanto verificou-se que o potencial redox é significativamente mais alto no rizosedimento colonizado por *Juncus maritimus*

(mediana = 28 mV e para *Scirpus maritimus* mediana = -77mV), a que correspondem menores valores de pH (mediana = 6,45 e 6,57 para *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*, respectivamente). Estas diferenças podem estar relacionadas com o ciclo de vida de cada halófito, uma vez que a libertação de O₂ ao nível da rizosfera está relacionada com a actividade fotossintética (Adam, 1990). Neste caso, como já foi referido *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* apresentam diferenças no ciclo anual da parte aérea i.e. fotossinteticamente activa. Em concordância com o estudo feito por Almeida et. al., 2006a, no estuário do Rio Douro, verificou-se que *Juncus maritimus* tem um ciclo de vida anual. Segundo os mesmos autores, no Inverno (Novembro e Janeiro), a actividade da planta diminui devido ao menor número de horas de sol e temperaturas mais baixas, o que pode influenciar a produção de biomassa na parte aérea. A actividade fotossintética de *Scirpus maritimus* decorre aproximadamente de Janeiro a Julho, correspondendo ao período de produção de biomassa aérea. A actividade das plantas em conjunto com a actividade microbiana no sedimento, pode alterar a distribuição e disponibilidade de mercúrio (Jackson, 1998b).

Comparativamente com os valores de superfície (0-5cm), as concentrações de mercúrio no rizosedimento foram mais elevadas à profundidade média de 10 cm, o que está de acordo com o histórico de contaminação do Largo do Laranjo (Válega et al., 2008a). A mediana da concentração de mercúrio é mais alta no rizosedimento colonizado por *Juncus maritimus*, embora não existam diferenças significativas na concentração de mercúrio na biomassa subterrânea das halófitas.

A decomposição inclui várias fases temporais, que podem ser resumida em três etapas: i) lixiviação – perda de compostos com baixo peso molecular e/ou facilmente degradáveis, ii) decomposição intermédia - partes estruturais mais simples, iii) decomposição lenta - partes estruturais de estrutura molecular mais complexas (Lillebø et al., 2007). Através dos cálculos efectuados quanto à dinâmica do mercúrio num sapal historicamente contaminado e colonizado por *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus* pode concluir-se que os sapais colonizados pela *Scirpus maritimus* têm maior capacidade de bioacumular mercúrio, através de fito-acumulação na biomassa subterrânea. No entanto, nos sapais

colonizados por *Scirpus maritimus*, durante a decomposição da biomassa subterrânea, a proporção de mercúrio que é transferido para o rizosedimento é de 4 a 5 vezes maior, agindo como uma potencial fonte de mercúrio para a fauna do sedimento e para a comunidade microbiana. Ou seja, no caso dos sapais colonizados por *Juncus maritimus*, embora as concentrações de mercúrio na biomassa subterrânea sejam inferiores, a dinâmica de passagem do mercúrio novamente para o rizosedimento também é menor.

A possibilidade de usar as espécies, *Juncus maritimus* e *Scirpus maritimus*, como agentes fitorremediadores de sapais contaminados por mercúrio pode ser vista em duas perspectivas: i) embora as taxas de decomposição (k) de *Scirpus maritimus* sejam mais baixas, a bioacumulação do mercúrio parece associada a compostos que são mais facilmente degradados, deste modo verifica-se uma maior dinâmica do mercúrio entre a halófita e o rizosedimento; ii) no caso de *Juncus maritimus*, embora as taxas de decomposição (k) sejam maiores, o mercúrio parece estar associado às estruturas celulares, de decomposição mais lenta, fazendo com que as trocas de mercúrio entre a halófita e o rizosedimento sejam menores. Deste modo a capacidade de bioestabilizar o mercúrio é comparativamente maior no sapal colonizado por *Juncus maritimus*.

6. CONCLUSÃO

Ambas as halófitas são espécies chave de ecossistemas de sapal e contribuem para os serviços prestados por estes ecossistemas, ou seja, ambas as espécies têm a capacidade acumular e/ou estabilizar mercúrio nas suas partes estruturais.

No entanto, o processo e a contribuição não são iguais. Existem factores específicos para cada uma das espécies que parecem explicar estas diferenças: i) o ciclo anual da parte aérea, já que a actividade fotossintética vai influenciar o ambiente químico ao nível da rizosfera, nomeadamente o potencial de oxidação/redução; ii) a forma como o mercúrio está ligado aos constituintes celulares, i.e., no citosol ou a estruturas mais lábeis (facilmente decompostas) ou a estruturas celulares de decomposição mais lenta (e.g. parede celular).

Deste trabalho pode concluir-se que a espécie *Juncus maritimus* contribui para maior fito-estabilização do mercúrio (complexação do mercúrio no rizosedimento) e para a fito-acumulação do mercúrio (sequestro de mercúrio na biomassa da parte subterrânea).

Nos locais colonizados por *Scirpus maritimus*, há uma maior dinâmica de troca do mercúrio entre a biomassa subterrânea e o rizosedimento, ou seja, a fito-estabilização do mercúrio é comparativamente menor.

7. BIBLIOGRAFIA

- Adam, P., (1990). Salt Marsh Ecology. Capítulo 4 - Coping with the environment, Cambridge University Press, Cambridge. pp. 208-299.
- Almeida, C., Mucha, A. e Vasconcelos, M. (2006a). Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. Environmental Pollution. 142: 151-159.
- Almeida, C., Mucha, A. e Vasconcelos, M. (2006b). Variability of metal contents in the sea rush *Juncus maritimus* – estuarine sediment system through one year of plant's life. Marine Environmental Research. 61: 424-438.
- Andren, A.W., Nriagu, J.O. (1979). The Global Cycle of Mercury. Em: J.O.NRIAGU (eds.), The Biochemistry of Mercury in the Environment. Elsevier/ North-Holland Biomedical Press. Holanda. 1-21.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) (2008). Priority List of Hazardous Substances. Acedido em: 10, Julho, 2009, em: <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>.
- Caçador, I., Caetano, M., Duarte, B. e Vale, C. (2009). Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. Marine Environmental Research. 67: 75-82.
- Caçador, I., Costa, A. e Vale, C. (2004). Carbon Storage In Tagus Salt Marsh Sediments. Kluwer Academic Publishers. 4: 701-714.
- Caçador, I., Vale, C. e Catarino, F. (1995). Composição e estrutura da vegetação dos sapais: sua importância na descontaminação dos ecossistemas estuarinos. Actas do Congresso Nacional de Conservação da Natureza, 41-46 Lisboa, 15-17 de Novembro.
- Castro, R., Pereira, S., Lima, A., Corticeiro, S., Válega, M., Pereira, E., Duarte, A., Figueira, E. (2009). Accumulation, distribution and cellular partitioning of mercury in several halophytes of a contaminated salt marsh. Chemosphere. 76: 1348-1355.

- Catarino, F. (1981). Papel das zonas húmidas do tipo sapal na descontaminação das águas. *Ciência IV*, 1: 9-15.
- COM (Comissão Europeia), (2005). Community Strategy Concerning Mercury. Acedido em: 10, Julho, 2009, em: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/com/2005/com2005_0020en01.pdf
- Costa, A., Miranda, I., Caçador, I., Pereira, H. (2001). Decomposição de Materiais Lenho-Celulósicos de dois Halófitos em Sapais do Estuário do Tejo. *Revista de Biologia. (Lisboa)*. 18: 97-104.
- Costley, C. T., Mossop, K. F., Dean, J. R., Garden, L. M., Marshall, J., Corroll, J. (2000). Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Analytica Chimica Acta*. 405: 179-183.
- Davis, R.A., Fitzgerald, D.M. (2004). *Beaches and Coasts*. 1ª edição, Blackwell Publishing company. Austrália.
- Ebinghaus, R., Kock, H.N., McCartin P., Orren M.J. (1995). Measurements of atmospheric mercury concentrations in Northwestern and Central Europe - Comparison of experimental data and model results. *Atmosferic Environment*. 29: 3333-3344.
- Ekino, S., Susa, M., Ninomiya, T., Imamura, K., Kitamura, T. (2007). Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning. *Neurological Sciences*. 262: 131-144
- Fitzgerald, W.F., (1979). Distribution of mercury in natural waters. Em: J.O.NRIAGU (eds.), *The Biochemistry of Mercury in the Environment*. Elsevier/ North-Holland Biomedical Press. Holanda. 161-174.
- Fonseca, A.C.G.V. (2007). Os Sapais do Estuário do Tejo. Tese de Mestrado em Ciências da Terra e da Vida para o ensino – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa. pp. 108.

- Gailer, J. (2006). Arsenic–selenium and mercury–selenium bonds in biology. *Coordination chemistry reviews*. 251: 234-254.
- Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., LOgar, M., Mandié, V., Rajar, R., Sirca, A., Zagar, D. (1999). Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *The Science of the Total Environment*. 237/238: 43-56.
- Hung, G. e Chmura, G. (2006). Mercury accumulation in surface sediments of salt marshes of the Bay of Fundy. *Global Environmental Pollution*. 142: 418-431.
- Jackson, L.J. (1998b). Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants. *The Science of the Total Environment*. 219: 223-231.
- Jackson, T.A. (1998a). Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions—a critical review and evaluation of the published evidence. *Environments Review*. 5: 99-120.
- Jackson, T.A., Muir, D. C. G. (2004). Historical Variations in the Stable Isotope Composition of Mercury in Arctic Lake Sediments. *Environment Science Technology*. 38: 2813-2831.
- Lafabrie, C., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Capiomont, A. (2006). *Posidonia oceanica*: A tracer of past mercury contamination. *Environmental Pollution*. 148: 688 – 692.
- Lefeuvre, J.C., Laffaille, P., Feunteun, E., Bouchard, V., Radureau, A. (2003). Biodiversity in salt marshes: from patrimonial value to ecosystem functioning. The case study of the Mont-Saint-Michel bay. *Biologies*. 326: s125-s131.
- Lillebø, A., Pardal, M., Neto, J. e Marques, J. (2003). Salinity as the major factor affecting *Scirpus maritimus* annual Dynamics Evidence from field data and greenhouse experiment. *Aquatic Botany*. 77: 111-120.
- Lillebø, A.I., Flindt, M.R., Pardal, M.A., Cardoso, P.G., Ferreira, S.M., Marques, J.C. (2007). The faunal role role in the degradation of the common intertidal salt marsh plant *Scirpus maritimus*. *Hydrobiologia*. 579: 369-378.

- Mason, R.P., O'Donnell, J. e Fitzgerald, W.F. (1994). Elementary Mercury Cycling within the Mixed Layed of the Equatorial Pacific Ocean. Em: Watras, C. J. e Huckabee, J. W. (eds.), Mercury Pollution: Integration and Synthesis. Lewis Publishers. United States of America. 83-98.
- Menéndez, M. (2008). Leaf growth, senescence and decomposition of *Juncus maritimus* Lam. In a coastal Mediterranean marsh. Aquatic Botany. 89: 365-371.
- Micaroni, R.C.C.M., Bueno, M.I.M.S., jardim, W.F. (2000). Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Química Nova. 23.
- Miranda, M.R., Coelho-Souza, S.A., Guimarães, J.R.D., Correia, R.S., Oliveira, D. (2007). Mercúrio em sistemas aquáticos: Fatores ambientais que afetam a metilação. Oecologia Brasiliensis. 11(2): 240-251.
- Mucha, A.P., Almeida, C.M.R., Bordalo, A.A., Vasconcelos, M.T.S.D. (2007). Salt marsh plants (*Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*) as sources of strong complexing ligands. Estuarine Coastal and Shelf Science. 1-9.
- Odum, E.P. (1988). Fundamentos de Ecologia. 4ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.
- Pereira, M.E., Lillebø, A.I., Pato, P., Válega, M., Coelho, J.P., Lopes, C.B., Rodrigues, S., Cachada, A., Otero, M., Pardal, M.A., Duarte, A. (2008). Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. Environmental Monitoring and Assessment.
- Pomeroy, L.R., Wiegert, R.G. (1981). The Ecology of a Salt Marsh. Springer - Verlag. New York.
- Ramalhosa, E., Segade, S.R., Pereira, E., Vale, C., Duarte, A. (2006). Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area. Water research. 40: 2893-2900.

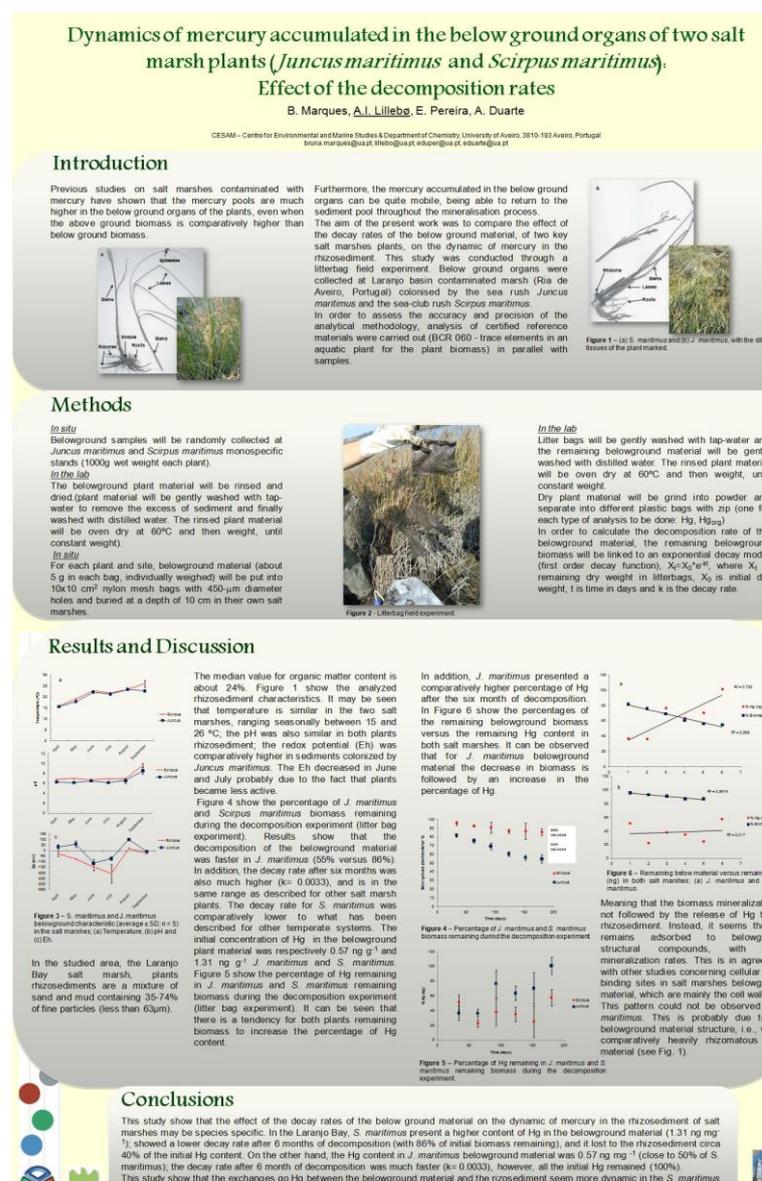
- Ramalhosa, E.C.D. (2002). Mercúrio na Ria de Aveiro: Associações, reactividade e especiação. Tese de Doutoramento em Química Analítica. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Reboreda, R. e Caçador, I. (2007). Halophyte vegetation in salt marsh retention capacity for heavy metal. *Environmental Pollution*. 146: 147-154.
- Rothenberg, S.E., Ambrose, R.F., Jay, J.A. (2008). Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. *Environmental Pollution*. 154: 32-45.
- Schuster, E. (1991). The Behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – a review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution*. 56: 667-680.
- Sousa, A.I., Lillebo, A.I., Caçador, I., Pardal, M.A. (2008). Contribution of *Spartina maritima* to the reduce of eutrophication in estuarine systems. *Environmental Pollution*. 1-8.
- Takizawa, Y. (1979). Epidemiology of mercury poisoning. Em: J.O.NRIAGU (eds.), *The Biochemistry of Mercury in the Environment*. Elsevier/ North-Holland Biomedical Press. Holanda. 325-366.
- UNEP (United Nations Environment Programme), (2002). Acedido em: 10, Julho, 2009, em: <http://www.chem.unep.ch/MERCURY~>
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), (2004). Acedido em: 21 de Julho de 2009, em : http://www.epa.gov/mercury/control_emissions/global.htm#types
- Válega, M., Lillebø, A.I., Caçador, I., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A. (2008a). Long- term effects of mercury in a salt marsh: Histeresis in the distribution of vegetation following recovery from contamination. *Chemosphere*. 71: 765- 772.
- Válega, M., Lillebø, A.I., Caçador, I., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A. (2008b). Mercury mobility in a salt marsh colonised by *Halimione portulacoides*. *Chemosphere*. 72: 1607-1613.

- Válega, M., Lillebø, A.I., Caçador, I., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A. (2008c). Mercury in salt marshes ecosystems: *Halimione portulacoides* as biomonitor. *Chemosphere*.
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D.D., Sorial G.A., Timberlake, D. (2004). Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems: literature review. *Environmental Pollution*. 131: 323-336.
- WHO (World Health Organization), (2008). Acedido em 24, Maio, 2010, em: <http://www.who.int/en/>.
- Wiener, J.G., Krabbenhoft, D.P., Heinz, G.H., Schehammer, A.M. (2003). Ecotoxicology of Mercury. Em: Hoffman, D.J et al. (eds.). *Handbook of Ecotoxicology*. CRC Press. Florida. 16: 409-443
- Williams, T.P., Bubb, J.M., Lester, J.N. (1994). Metal accumulation within salt marsh environments: a review. *Marine Pollution Bulletin*. 28: 277-290.

ANEXOS

Anexo I – Poster apresentado no congresso EMEC10 - 10th European Meeting on Environmental Chemistry com os resultados do estudo da decomposição.

Poster: Marques B., Lillebø A.I., Pereira E., Duarte A.C. (2009) Dynamics of mercury accumulated in the below ground organs of two salt marsh plants (*Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*): Effect of the decomposition rates. *EMEC10 - 10th European Meeting on Environmental Chemistry. 2-5 December, Limoges, France.*



Anexo II – Resumo do artigo submetido à revista Environmental Pollution com os resultados da presente dissertação

Artigo submetido:

Ref: ENVPOL-D-10-00634

Title: Mercury cycling and sequestration in salt marshes sediments: an ecosystem service provided by *Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*

Authors: Bruna Marques; Ana Lillebø; Eduarda Pereira; Armando Duarte

Article Type: Full Paper (max. 5000 words)

Abstract:

In this study special attention is given to mercury dynamics and sequestration in the belowground biomass of *Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*, two common salt marsh halophytes with different life cycles and colonizing a Hg-contaminated salt marsh. Both halophyte reach the maximum aboveground biomass in May and the minimum in January, however, *J. maritimus* has an annual standing green biomass, while *S. maritimus* standing green biomass only persist between January and July. This seems to have implications in the sediment chemical environment (i.e. annually, *J. maritimus* rhizosediment had lower pH and significantly higher Eh). The annual belowground biomass was not significantly different and the belowground primary productions (BPP) corresponded to 8% of the total annual production. The belowground biomass decomposition rates, after six months, were faster for *J. maritimus*, as well as the biomass turnover rates. Results show that all these species-specific factors have implications in the mercury dynamics and sequestration in belowground biomass. Meaning that *J. maritimus* belowground biomass has a sequestration capacity for mercury per square meter approximately 4-5 times higher than *S. maritimus*, i.e., in *S. maritimus* colonized areas Hg is more extensively exchange between belowground biomass and the rhizosediment. In conclusion, *J. maritimus* seems to provide a comparatively higher ecosystem service through phytostabilization (Hg complexation in the rhizosediment) and through phytoaccumulation (Hg sequestration in the belowground biomass).